

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Erik Levoll

MOLEKULAARSE LÄMMASTIKU KIIRGUSSPEKTRI SÕLTUVUS
TAANDATUD ELEKTRIVÄLJA TUGEVUSEST

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Ph.D. Indrek Jõgi

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2015

Sisukord

1 Sissejuhatus	4
2 Valdkonna ülevaade	6
2.1 Gaaslahenduse tekkemehhanismid	6
2.1.1 Taandatud elektrivälja tugevus	6
2.1.2 Laviinpaljunemine	7
2.1.3 Sekundaarne emissioon	7
2.1.4 Sõltumatu lahenduse kujunemine	8
2.1.5 Erinevad gaaslahenduse tüübid	8
2.1.6 Pascheni kõverad	9
2.2 Elektronide energia jaotusfunktsioon	11
2.3 Gaaslahenduses toimuvate protsesside kineetika	14
2.4 Aatomi ja molekuli spekter	15
2.4.1 Aatomi spekter	15
2.4.2 Molekuli spekter	17
2.4.3 Seisundite nimetused molekulis	19
2.5 Lämmastiku molekuli spekter	20
2.5.1 Rotatsioonipekter	21
2.6 Spektraalribade intensiivsused	23
2.6.1 Kaskaadmehhanismid	24
2.6.2 Spektraalribade intensiivsuste taandamine erinevatele rõhkudele	25
3 Töö eesmärk	26
4 Katse kirjeldus	27
4.1 Katseseadme iseloomustus	27
4.1.1 Süsteemi häälestamine	28
4.2 Töö käik	30
4.2.1 Ruumlaengute mõju elektrivälja tugevusele	31
4.2.2 Lämmastiku puhtuse hindamine	32
4.2.3 Määramatuste hinnangud	32
5 Andmetöötlus	33
5.1 Spektraalribade intensiivsuste määramine	33
5.2 Intensiivsuse arvutamine teoreetilise mudeli põhjal	34

6 Tulemused	37
6.1 Põrkekustutustegurite võrdlemine	37
6.2 Eksperimentaalse ja teoreetilise spektri võrdlus	41
6.3 Spektraalribade intensiivsuste suhted sõltuvana taandatud elektrivälja tugevusest...	42
7 Edasised uurimised	45
Kokkuvõte	46
Summary	48
Kasutatud kirjandus	50
Lisad	52
Lisa 1. Katseseadme foto	52
Lisa 2. N_2^+ kustutustegurite mudeli ja katse võrdlus ilma kaskaadita lämmastikus	53
Lisa 3. N_2^+ kustutustegurite mudeli ja katse võrdlus ilma kaskaadita õhus	54
Lisa 4. Spektriribade intensiivsuste suhted. Lähendusvalemid	55
Lisa 5. Spektriribade intensiivsuste suhted õhus	56
Lisa 6. Spektririba intensiivsuste suhted lämmastikus	57

1 Sissejuhatus

Plasmaprotsessid omavad meie elus arvestatavat rolli. Lisaks erinevatele plasma ehk gaaslahendusega seotud loodusnähtustele (tähtede ioniseeritud koostis, ionosfääris toimuvad protsessid, virmaliste ja äikese areng) on tänapäeva tööstuslikus ühiskonnas väga tähtsal kohal ka inimtekkelised plasmad. Näiteks põhinevad plasmal mitmed õhupuhastusseadmed (osonaatorid, ionisaatorid, elektrifiltrid), pinnatöötlusseadmed, bensiinimootorite süüteküünlad või ka mõned meditsiiniseadmed. Kõrgepingeseadmetes (nt. kõrgepingeliinidel ja trafodes) on samas oluline vältida elektrilahenduse tekkimist. Taoliste rakenduste mõistmiseks ning arendamiseks on vaja teada mitmesuguseid plasmat iseloomustavaid suursi nagu näiteks ionide tihedus või keemiliselt aktiivsete ühendite kontsentratsiooni. Need huvipakkuvad suursi on üheselt määratud elektrivälja tugevuse ja gaasi tihedusega, mille suhe on taandatud elektrivälja tugevus.

Üks võimalik meetod taandatud elektrivälja tugevuse määramiseks põhineb lahenduses tekkival kiirgusel, mis on tugevas sõltuvuses elektrivälja tugevusest ja osakeste tihedusest. Selle meetodi rakendamiseks on aga esmalt tarvis võimalikult suure täpsusega teada, kuidas sõltub kiirguse intensiivsus taandatud väljatugevuse väärtusest. Paraku raskendab selle sõltuvuse määramist plasmale iseloomulik mittehomogeenne elektriväli, mis on tingitud ruumlaengutest.

Sõltuvas Townsendi lahenduses on ruumlaengust põhjustatud elektrivälja osakaal väike. Sellisel juhul on võimalik taandatud elektrivälja hoida kogu lahenduses soovitud väärtusel ning leida vastavus erinevate kiirgusspektri ribade intensiivsuste vahel. Varasemalt on leitud, et õhu või ka üldisemalt lämmastikku sisaldavate gaaside korral eksisteerib tugev sõltuvus taandatud elektriväljast näiteks lämmastiku iooni $N_2^+(B)$ ja lämmastiku molekuli $N_2(C)$ kiirguste intensiivsuste suhtel. Paraku kipuvad eksperimentaalsed tulemused erinema mudelipõhistest arvutustest.

Spektraalribade intensiivsused arvutatakse erineva detailsusega mudelite põhjal, kus võetakse arvesse protsesse, mis tõstavad või langetavad vastava ergastatud seisundi populatsiooni. Kui ergastamist iseloomustavad suursi on üldiselt piisava täpsusega määratud [1], siis ergastatud seisundite populatsiooni vähenemist põrgetel neutraalsete gaasi molekulidega iseloomustavate nn. kustutustegurite väärtused on mõnede ergastatud seisundite jaoks senini ebaselged. Kõige suurem probleem on lämmastiku molekuli iooni $N_2^+(B)$ seisundi kustutusteguritega, mille väärtused varieeruvad erinevates töödes mitmeid kordi. Sellest

tulenevalt on arvestatavad lahknemised ka erinevate mudelite põhjal arvutatud intensiivsuste väärtustes. Samuti ei ole selge mõnede protsesside, näiteks kaskaadüleminekute, olulisus intensiivsuste kujunemisel.

Käesoleva töö eesmärk on võrrelda eksperimentaalselt registreeritud spektraalribade intensiivsuseid mudeli põhjal arvutatutega ning hinnata erinevates töodes toodud kustutustegurite sobivust. Samuti hinnatakse töö käigus kaskaadüleminekute tähtsust. Seejärel leitakse puhta lämmastiku ja sünteetilise õhu korral spektrite sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest ning tuuakse sõltuvusi kirjeldavad lähendusvalemid.

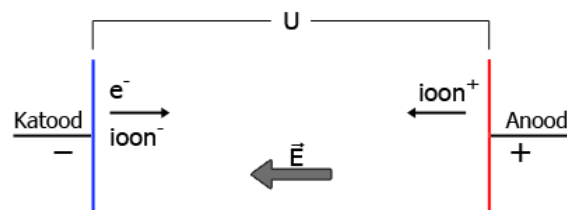
Töös kasutatakse Tartu Ülikooli Gaaslahenduslaboris valmistatud originaalset katseseadet, mis võimaldab sõltuvas Townsendi lahenduses tekkiva kiirguse uurimist. Kiirgusspektrid registreeritakse erinevate taandatud väljatugevuste korral lainepikkuste vahemikus 220–850 nm. Taolist eksperimentaalsete intensiivsuste võrdlemist mudelipõhiselt arvutatud intensiivsustega ei ole teadaolevalt varem sooritatud. Töö tulemused on rakendatavad atmosfääris toimuvate elektriliste nähtuste uurimisel ja gaaslahendusplasma diagnostikas.

2 Valdonna ülevaade

2.1 Gaaslahenduse tekkemehhanismid

Dielektrilises gaasikeskkonnas (nt õhk, neon või lämmastik) tekib elektrilahendus, kui kahe erineva elektrilise potentsiaaliga punkti vahele moodustub juhtiv kanal. Tavaolekus on gaasikeskkond elektriliselt neutraalne ning seal praktiliselt puuduvad laengukandjad. Seega tegu on mittejuhi ehk dielektrikuga.

Suure energiaga kosmilise kiirguse ning loodusliku radioaktiivsuse tõttu on gaasides siiski alati teatav hulk elektrone ning ioone. Kui gaas asub kahe pingestatud elektroodi vahel (joonis 2.1) migreeruvad elektronid elektrivälja toimel anoodile ning positiivsed ioonid katoodile, mis tagab väikese elektrijuhtivuse. Sellest tulenev vool on minimaalne ning juhusliku loomuga, kuna laetud osakeste teke on juhuslik [2].



Joonis 2.1. Tüüpiline lahendusvahemik. Elektroodidele vahemikuga d on rakendatud pinge U . Negatiivse pinge polaarsusega elektrood on katood, positiivse polaarsusega elektrood on anood. Elektriväli on ruumlaengute puudumisel E .

Stabiilse elektrilahenduse tekkimiseks on tarvis stabiilsemat ning võimekamat elektronide allikat. Täiendavate elektronide tekitamiseks katoodist on mitmeid viise. Üks võimalus on kasutada fotoefekti, mille korral metalli või pooljuhti kiiritatakse lühikese lainepikkusega valgusega. Kui pinnale langeva footoni energia ületab kiiritatava aine väljumistöö, siis vabaneb elektron. Teine võimalus on kasutada termoemissiooni ehk kuumutada elektroodi kõrge temperatuurini. Elektrone vabaneb ka elektriväljas kiirendatud elektronide põrkumisel anoodiga, kuid need liiguvad kiiresti tagasi anoodile ega mõjuta lahenduse voolu. Positiivsete ionide põrkumine katoodiga tekitab samuti vähesel määral elektrone ning vaatamata protsessi vähesele efektiivusele on gaaslahenduse tekke seisukohast tegemist küllaltki tähtsa nähtusega.

2.1.1 Taandatud elektrivälja tugevus

Vaatamata esmaste elektronide saamise viisile kiirendatakse nad lahendusvahemikus elektrivälja mõjul ning piisava energia saavutamisel vabastavad need gaasi neutraalsete osakestega põrkudes uusi elektrone. Selleks peab elektron saavutama energia, mis ületab gaasi osakeste ionisatsioonienergia. Homogeenses elektriväljas tugevusega E mõjub elektronile jõud eE , kus e on elektroni laeng $-1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Sellisel juhul omandab elektron vahemaa x

läbimisel energia eEx . Siin tuleb aga arvestada ka elektronide hajumist neutraalsetel osakestel. Elektroni keskmine vaba tee pikkus λ_m on keskmine vahemaa, mis jääb elektronil kahe põrke vahele ning on defineeritav kujul $\lambda_m = 1/N\sigma$, kus N on neutraalide arvtihedus ning σ elektron-aatom põrke ristlõige (enamasti funktsioon elektroni energiast, tüüpiline suurusjärk 10^{-15}cm^2). Elektriväljas läbib elektron jadamisi elastseid põrkeid, kusjuures madalatel energiatel hajub pärast igat põrget praktiliselt suvalises suunas. Elektroni energia kasvades aga toimub hajumine suurema tõenäosusega välja suunas. Kahe põrke vahel omandab elektron energia $eE\lambda_m$ ehk $e/\sigma \cdot E/N$ ning kuna gaasimolekuli ioniseerimiseks on vajalik energia E_i , siis on näha, et selle energia saavutamiseks on kaks viisi: suurendada elektrivälja tugevust või vähendada gaasiosakeste arvtihedust (gaasi rõhku). Kuna $N = \frac{p}{k_B T}$, siis hõlmab suurus E/N kõiki gaasi põhiparameetreid ning, eeldades, et gaasi kompositsioon on muutumatu, on enamik lahenduses toimuvad protsessid sõltuvad vaid sellest suurusel, mida nimetatakse taandatud elektrivälja tugevuseks. SI süsteemi ühikuks on $\text{V} \cdot \text{m}^2$, kuid sageli kasutatakse ka ühikut Townsend ehk Td, kus $1\text{Td} = 10^{-21}\text{V} \cdot \text{m}^2$ [3].

2.1.2 Laviinpaljunemine

Kui elektron ioniseerib aatomi ning vabastab seeläbi teise elektroni, siis saavad mõlemad elektronid jätkata aatomite ioniseerimist, vabastades igal põrkel uusi elektrone. Taolist elektronide paljunemist nimetatakse elektronlaviiniks ning selle tulemusel jõuab esmase elektroni toimet anoodile suur kogus elektrone, jättes endast maha positiivsed ioonid, mis aeglaselt katoodile triivivad. Selle protsessiga ei kaasne tingimata sõltumatu elektrilahendus – toimub vaid mõningane kasv olemasolevas elektrivoolus. Samuti tekib sellises lahenduses anoodi lähedal küllaltki nõrk kiirgus, mistõttu nimetatakse seda pimelahenduseks või ka Townsendi lahenduseks füüsik Sir J. S. Townsendi järgi, kes seda 19nda sajandi lõpul esimesena lähemalt uuris.

2.1.3 Sekundaarne emissioon

Praktiliselt kõik ionisatsiooni käigus tekkivad positiivsed ioonid põrkuvad lõpuks katoodiga, kuna rekombinatsioon elektronidega on Townsendi lahenduses väga väikese tõenäosusega. Katoodile jõudes haarab ioon pinnalt elektroni mõnele oma vakantsele orbitaalile ning kiirgab footoni, mille energia on ligikaudu võrdne iooni kineetilise energia ja vastava taseme seoseenergia summaga – seda nimetatakse kiirguslikuks rekombinatsiooniks. Võib aga

juhtuda, et footoni kiirgamise asemel vabaneb rekombinatsiooni tulemusel elektroodist uus elektron. Katoodilt uute e. sekundaarsete elektronide vabastamise efektiivsus mida iseloomustab kordaja γ , sõltub elektroodi materjalist ja karedusest ning kasutatavast gaasist. Selle hindamiseks võib kasutada empiirilist valemit $\gamma = \frac{0.016}{eV}(E_i - 2A)$, kus E_i on gaasi ionisatsioonienergia ja A elektroodi materjali väljumistöö. Näiteks nikkelkatoodi ja õhu korral on $\gamma = 0.036$ [4].

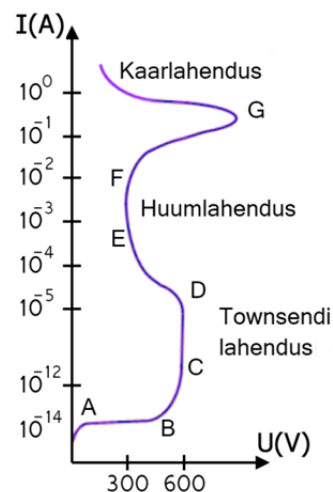
2.1.4 Sõltumatu lahenduse kujunemine

Kui elektronlaviini käigus tekib ioone rohkem kui on vaja ühe uue elektroni katoodilt vabastamiseks, siis jõuab katoodini piisav kogus ioone, et asendada esmane laviini algatanud elektron. Sel juhul tekib lahenduse protsessis katoodil piisav kogus elektrone, et lahendust alal hoida ning elektronide ja ionide mõjul moodustub kogu lahendusvahemiku ulatuses juhtiv kanal ehk toimub läbilöök. Edasine lahendusvool on määratud välise ahela takistusega.

2.1.5 Erinevad gaaslahenduse tüübid

Joonisel 2.2 on toodud tüüpiline gaaslahenduse voolu sõltuvus elektroodide potentsiaalide vahest, mõõdetud madalal rõhul neoonis klaasist torus.

Väikeste voolude korral (piirkond C–D joonisel 2.2) võib tekkida sõltumatu Townsendi lahendus mida iseloomustab elektronide ülekaal anoodi lähedal ja positiivne ruumlaeng ülejäänud lahendusvahemikus. Townsendi lahenduse korral jäävad ruumlaengud siiski nii väikseks, et elektriväli on lahendusvahemikus praktiliselt konstantne. Voolu kasvades muutub ruumlaeng piisavalt suureks, et elektrivälja moonutada ja tekib huumlahendus (joonisel D–G). Huumlahendust iseloomustavad kõrge elektriväljaga piirkond katoodi ligiduses, kus domineerib positiivne ruumlaeng ja nn. positiivne samm, kus laengukandjate tihedused on ligikaudu võrdsed ning elektriväli seetõttu nõrk. Sekundaarne emissioon, mille abil elektronid pääsevad lahendusvahemikku on huumlahenduses määratud peamiselt ionide poolt vabastatud elektronidega. Klassikalise huumlahenduse korral (joonisel 2.2, E–F) püsib elektroodidele rakendunud pinge konstantsena sõltumata lahendust läbivast voolust. Gaasi temperatuur püsib lähedal toatemperatuurile, samas kui elektronide keskmine energia on väga suur.



Joonis 2.2. Voolu sõltuvus rakendatud pingest. Mõõdetud neoonis rõhul 133 Pa (1 torr).

Täiendava voolu kasvuga hakkab olulist rolli mängima katoodi kuumenemine (punkt G). Nüüd pääsevad lahendusvahemikku termoemissiooni kaudu vabanenud elektronid ning potentsiaalide vahe elektroodidel langeb kiiresti. Gaasi temperatuur lahendusvahemikus kasvab tuhandete Kelviniteni ning tekib kaarlahendus.

2.1.6 Pascheni kõverad

Eeldame, et iga katoodilt vabanenud elektron tekitab elektronlaviini, mille tagajärjel tekkivad ioonid liiguvad katoodile, vabastades uusi elektrone. Kui algselt lahkub katoodilt n_0 elektroni, siis vahemaa x läbimisel on laviinpaljunemise kaudu tekkinud täiendavalt n elektroni. Vahemaa dx läbimisel lisandub $dn = \alpha n dx$ elektroni, kus α on ühikulise pikkusega vahemaa jooksul uue elektroni vabastamise tõenäosus (näiteks keskmine uute elektronide arv 1 cm läbimisel). Vaadeldavat konstanti nimetatakse esimeseks Townsendi koefitsendiks ning tegu on gaaslahenduste uurimise seisukohalt väga tähtsa suurusega. α sõltuvus elektrivälja tugevusest on määratud empiirilise võrrandiga $\alpha/p = A \exp\left(\frac{-Bp}{E}\right)$, kus A ja B on konkreetsest gaasist sõltuvad konstandid ning p on gaasi rõhk. Konstantide A ja B väärtused mitmete gaaside jaoks on toodud näiteks töös [5]. Õhu jaoks on $A = 14.6 \frac{1}{\text{cm}\cdot\text{torr}}$ ja $B = 365 \frac{\text{V}}{\text{cm}\cdot\text{torr}}$, kuid tuleb arvestada, et väärtused sõltuvad mingil määral elektrivälja ka tugevusest.

Ülaltoodud võrrandit integreerides saame $\ln n = \alpha x + C$ ning teades, et katoodil ($x \rightarrow 0$) on $n = n_0$, saame konstandi väärtuseks $C = \ln n_0$. Tulemuseks saame $n = n_0 e^{\alpha x}$. Antud tuletus kehtib eeldusel, et väli on konstantse väärtusega (paralleelsed elektroodid ning puuduvad välja moonutavad ruumlaengud). Laviini käigus tekib $n - n_0$ positiivset iooni ning eeldades, et need kõik triivivad katoodile, vabastavad nad $\gamma(n - n_0)$ uut elektroni

Eeltoodut arvestades võime kirjutada, et katoodilt lahkuvate elektronide koguarv on $n_0 + \gamma(n - n_0)$ ning vahemaa d läbimisel anoodile jõudvate elektronide arv on $n = [n_0 + \gamma(n - n_0)]e^{\alpha d}$ [6]. Saadud võrrandi saab ümber kirjutada kujul

$$n = \frac{n_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2.1)$$

Valemit analüüsides on näha, et kui $e^{\alpha d} = 1 + 1/\gamma$, siis muutub võrrandi nimetaja nulliks ning anoodile jõudvate elektronide arv (vool) kasvab piiramatult. Seega toimub gaasis läbilöök.

Eeltoodud võrrandeid kasutades saab leida elektrivälja tugevuse ning potentsiaalide vahe väärtused, mille juures toimub läbilöök. Võrrandist 2.1 saame läbilöögi korral $\alpha = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \cdot \frac{1}{d}$. Arvestades α sõltuvust taandatud elektriväljast $\frac{E}{N}$, saame

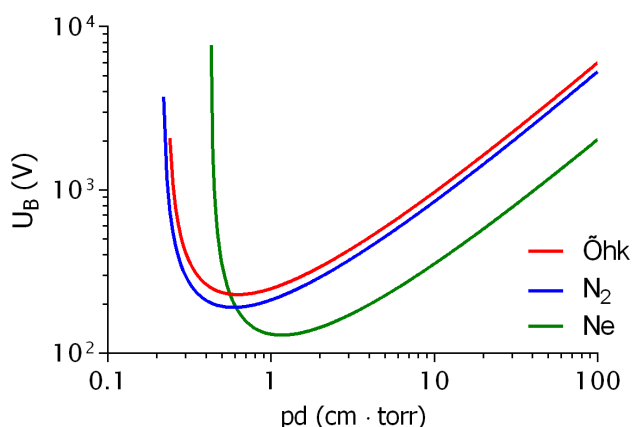
$$A \exp\left(\frac{-Bp}{E}\right) p = \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \frac{1}{d}, \quad (2.2)$$

$$\ln(Ap) - \frac{Bp}{E} = \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right] - \ln(d). \quad (2.3)$$

Tähistades E_B ning U_B kui läbilöögile vastavaid väärtuseid ning tuues sisse uue, γ -st sõltuva konstandi $C = -\ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]$, saame

$$E_B = \frac{Bp}{\ln(Apd) + C} \quad \text{jä} \quad U_B = \frac{Bpd}{\ln(Apd) + C}. \quad (2.4)$$

Saadud seost nimetatakse Pascheni seaduseks Friedrich Pascheni järgi, kes selle 1889. aastal tuletas. Pascheni seadus ütleb sisuliselt, et samade rõhu ja elektroodide vahekauguse korrutise



Joonis 2.3. Pascheni kõverad õhu, lämmastiku ja neooni jaoks.

(pd) väärtuste juures toimuvad lahenduses samad protsessid. Joonisel 2.3 on toodud pd sõltuvus läbilöögipingest õhu, lämmastiku ja neooni jaoks. Võttes U_B võrrandist pd suhtes tuletise, saame Pascheni seaduse miinimumi väärtuseks $pd = \exp\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right] \frac{1}{A}$. Pascheni kõvera miinimumi määramine võib olla rakendustes küllaltki tähtis. Korrutise

pd väärtuste korral, mis jäävad miinimumist madalamale, moodustab lahendus juhtiva kanali nii, et kanali pikkus oleks suurem kui elektroodide vahekaugus, kuna sellele vastab madalam läbilöögipinge.

2.2 Elektronide energia jaotusfunktsioon

Sageli on gaaslahenduses elektronide keskmine kineetiline energia märgatavalt kõrgem ioonide ja neutraalide energiast, seega suurem osa ahelale rakendatavast võimsusest kandub lahendusse (ioonidele ja neutraalidele) elektronide vahendusel. Gaasi ioniseerimine ja ergastamine sõltub peamiselt elektronide põrgetest neutraalidega, seega elektronide energia jaotus määrab, milline on aset leidvate protsesside osakaal. Vaadeldavad põrked mõjutavad omakorda elektronide energeetilist jaotust. Näiteks lämmastiklahenduses on elektronide keskmise kineetilise energia 3 eV juures elektronide energeetilist jaotust iseloomustavas funktsioonis (ingl. kl. *electron energy distribution function* ehk EEDF) märgatav langus, kuna selles vahemikus on lämmastiku molekuli ergastamise ristlõige suure väärtusega. Kui elektronide energia jaotusfunktsioon on $f(E)$, siis lahenduses toimuvate reaktsioonide kiirukonstandid k on arvutatavad võrrandiga [7]

$$k = \sqrt{\frac{2e}{m_e}} \int_0^\infty \sqrt{E} \sigma_k(E) f(E) dE, \quad (2.5)$$

kus E on elektroni energia ja σ_k on reaktsiooni ristlõige. Ionisatsiooni- ja ergastusreaktsioonide kiiruskonstandid on seega väga tugevas sõltuvuses elektronide energia jaotusest.

Elektronide kineetika määramine on üldiselt raske ülesanne. EEDF ja eriti selle suure energiaga sabaosa, mis sõltub väga tugevasti lahenduse parameetritest, määrab praktiliselt kõik plasma omadused. Gaaslahenduste näol on sageli tegemist tugevasti mittetasakaaluliste süsteemidega. Termodünaamilise tasakaalu suurimad rikkumised tulenevad laengukandjate elektromagnetväljast ja kokkupuutest madalatemperatuuriliste pindadega. Ka homogeensuse seisukohalt saab lahenduse jagada mitmeks piirkonnaks. Plasmas on elektriväli nõrk, samas kui piirpindadel, näiteks elektrootide juures on elektriväli ruumlaengutest tingituna tugev. Seega tuleb EEDF kirjeldamisel arvestada väga erinevate piirkondadega. Olukord lihtsustub märgatavalt, kui gaas on vaid nõrgalt ioniseeritud ning lahenduse piires on elektriväli ühtlane. Taolised tingimused esinevad eelkirjeldatud Townsendi lahenduses.

EEDF leidmiseks tuleb mõista elektronide kineetikat, mille kirjeldamiseks on mitmeid viise. Lahendust moodustavaid osakesi on võimalik kirjeldada nende tiheduse, keskmise kiiruse (impulsi) ja keskmise energia kaudu. Taolist keskmistatud kirjeldust nimetatakse üldiselt vedeliku lähenduseks (*fluid approximation*) ja sel juhul kirjeldatakse lahendust

hüdrodünaamika võrrandite abil. Et näha, kuidas jaotusfunktsioon sõltub laengukandjate energiatest, tuleb kasutada kineetilist võrrandit, mis on üldisel kujul järgmine [8]:

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_s}{\partial x} - \frac{e}{m} \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right) \frac{\partial f_s}{\partial v} = \left(\frac{\partial f_s}{\partial t} \right)_p. \quad (2.6)$$

Siin f_s on lühikese vahemaa peale (alla Debye pikkuse [33]) keskmistatud jaotusfunktsioon, seega võrrandi vasak pool iseloomustab plasmas toimuvaid kollektiivseid mehhanisme – kuidas silutud ja keskmistatud jaotusfunktsioon käitub vastavalt silutud ja keskmistatud elektri- ja magnetväljadele. Võrrandi parem pool iseloomustab lahenduses aset leidvaid pörkeid. Üldtuntud Boltzmanni võrrandi saame, kui eeldame, et tegemist on eraldiseisvate jääkade pörgetega.

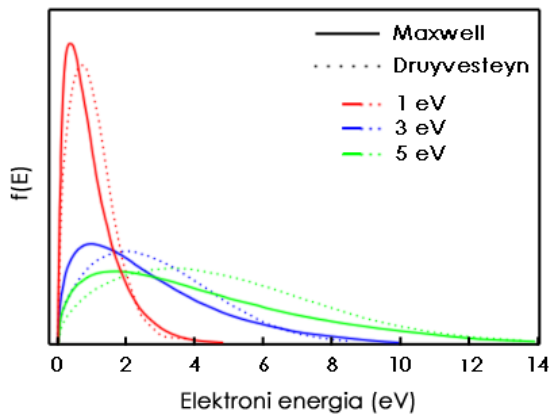
Levinumad viisid EEDF saamiseks on eeltoodud Boltzmanni võrrandi numbriline lahendamine (üldiselt mitmete lihtsustustega) või Maxwelli

$$f(E) = 2\varphi^{-3/2} \sqrt{\frac{E}{\pi}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

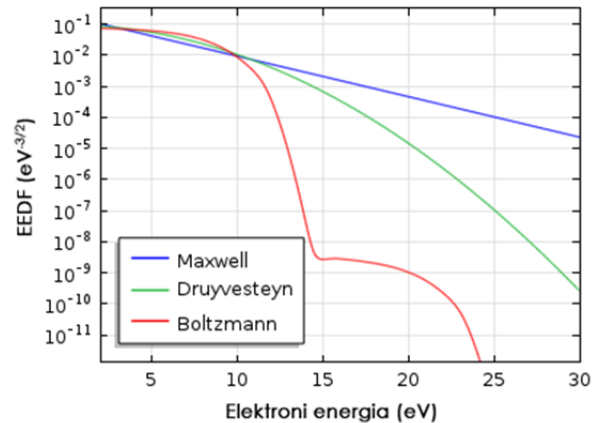
või Druyvesteyni

$$f(E) = \beta_1 \varphi^{-3/2} \sqrt{E} \exp\left[\beta_2 \left(-\frac{E}{k_B T}\right)^2\right] \quad (2.8)$$

jaotuste kasutamine (joonised 2.4 ja 2.5), kus E on elektroni energia φ on elektroni keskmine energia ning β_1 ja β_2 on konstandid [9]. Maxwelli jaotus eeldab, et elektronid on termodünaamilises tasakaalus, mis vastab tõele kõrge ionisatsiooniastme korral. Sellisel juhul on tähtsal kohal elektronide omavahelised pörked. Suure energiaga elektronide mitteeastased pörked raskete gaasiosakestega peaksid aga jaotuse sabaosa madalamaks tegema. Seda



Joonis 2.4. Elektronide energia jaotused Maxwelli ja Druyvesteyni jaotusfunktsioonide jaoks.

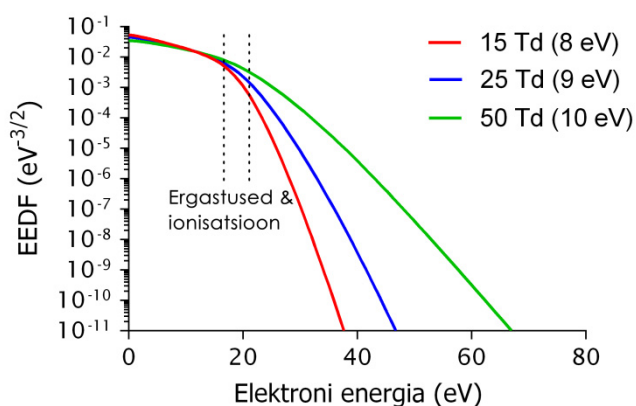


Joonis 2.5. Maxwelli, Druyvesteyni ja Boltzmanni võrrandi lahendamisel leitud jaotuste võrdlus

arvestab Druyvesteyni jaotus paremini, mistõttu kirjeldab antud jaotus madala ionisatsiooniastmega olukordi täpsemalt [9,10].

Boltzmanni võrrandi lahendamine on keeruline ning arvutuslikult mahukas, kuid sel viisil arvutatud EEDF on üldiselt täpsem. Tihtipeale jagatakse jaotusfunktsioonid läbi \sqrt{E} -ga, kus E on elektroni energia. Sellist jaotusfunktsiooni kuju nimetatakse ka elektroni energia tõenäosusfunktsiooniks (ingl. kl. *electron energy probability function*) ning ühikuks on $\text{eV}^{-3/2}$. Kui elektronidel on piisavalt energiat ergastamiseks ja ioniseerimiseks, toimuvad mitteelastsed põrked. Selles piirkonnas on märgatav langus Boltzmanni võrrandi lahendamisel leitud jaotusel.

Lahenduse parameetrite (gaasi temperatuur, rõhk, lahendusele rakendatud elektrivälja) mõju EEDF kujule on kirjeldatav üheainsa parameetriga – taandatud elektrivälja tugevusega E/N . Joonisel 2.6 on toodud EEDF neoonis erinevate E/N väärtuste jaoks. Neooni aatomi ergastusenergiad jäävad vahemikku 16–20 eV ning ionisatsioonienergia on 21.56 eV. On näha, et selles piirkonnas toimub elektronide arvu suur langus, st. suur osa elektrone kaotavad oma energia nendes reaktsioonides.

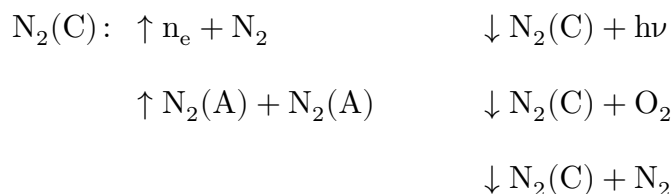


Joonis 2.6. Elektronide energia jaotusfunktsioon neoonis erinevate taandatud elektrivälja tugevuse väärtuste korral. Sulgudes on toodud keskmine elektronide energia. Arvutatud Bolsig+ programmiga.

2.3 Gaaslahenduses toimuvate protsesside kineetika

Gaaslahenduses toimuvate protsesside mõistmiseks ja juhtimiseks peab neis protsessides osalevate osakeste interaktsioonide kirjeldamiseks leidma sobiva mudeli. Protsesside kirjeldamiseks on kasutatavates mudelites tihtipeale sadu erinevaid reaktsioone, mis teeb arvutused keeruliseks [22]. Antud töö seisukohast olulised lämmastiku spektris esinevad kiirgusribad on seotud lämmastiku $A\ ^3\Sigma_u^+$, $B\ ^2\Sigma_u^+$ ja $C\ ^3\Pi_u$ ergastatud seisunditega. Nende seisundite populatsioonid on aga sõltuvad nii üksteisest, N_2 ja O_2 molekulide koguarvust kui veel mitmest teisest lahenduses tekkivast gaasiosakesest. Neist tähtsaimad on N, O, O_3 , NO, NO_3 , NO_2 ja N_2O . Toimuvate protsesside iseloomustamisel kasutatakse kiiruskonstante k (kahe keha põrke korral ühik $\frac{cm^3}{s}$), mis on üldiselt määratud katseliselt. Elektronpõrgete korral on kiiruskonstandid leitavad võrrandiga 2.6, ning kuna neis protsessides on oluline elektronide jaotusfunktsioon, on just need protsessid määratud taandatud elektrivälja tugevusega.

Erinevate osakeste osakaalu hindamiseks on võimalik vaadelda, kuidas üksikute osakeste populatsioon ajas muutub ning seejärel lahendada kõigi osakeste populatsiooni ajalisi muutusi hõlmav võrrandisüsteem. Näiteks eeldame, et C -seisundis olevate lämmastiku molekulide koguarv sõltub järgmistest protsessidest:



Siin on \uparrow -märgiga tähistatud protsessid, mille saaduseks on $N_2(C)$ (ehk selle kogus kasvab) ning \downarrow -märgiga protsessid, kus $N_2(C)$ kaob. Juurde tekib seda peamiselt lämmastiku molekuli põrgetel elektronidega ning mingil määral ka A -seisundis olevate osakeste omavahelistel põrgetel. $N_2(C)$ -seisundi populatsioon väheneb spontaanse emissiooni käigus B -seisundisse (seda iseloomustab Einsteini koefitsient A_{CB}) ning põrgetel gaasi põhiseisundis molekulidega. Sellisel juhul on $N_2(C)$ koguse muutus ajas kirjeldatav võrrandiga

$$\frac{d[N_2(C)]}{dt} = k_C[n_e][N_2] + k_1[N_2(A)][N_2(A)] - A_{CB}[N_2(C)] - k_2[N_2(C)][O_2] - k_3[N_2(C)][N_2],$$

kus nurksulgudes on komponentide ruumiline tihedus ($\frac{1}{m^3}$). Siin ei ole arvestatud erinevate vibratsioon- ega rotatsioonüleminekutega vaid kasutatakse keskmistatud kiiruskonstante.

Konstantsete katseparameetrite korral võime eeldada statsionaarset juhtu ning võrdustada vaadeldava võrrandi nulliga. Moodustades analoogsed seosed ka kõigi teiste gaasikomponentide jaoks ning lahendades saadava võrrandisüsteemi, on võimalik hinnata ergastatud seisundis olevate osakeste arvu.

Lisaks tuleb arvestada ka osakeste kaoga pideva gaasi väljapumpamise ning osakeste seintele difundeerumise tõttu. Kui pumpamise teel eemaldatav gaasi vähenemine on gaasivoogu ning seadme konfiguratsiooni arvestades hinnatav, siis difundeerumise arvutamine on seotud suure määramatusega parameetritega.

Vaatamata taolise lähenduse ebatäpsusele on see kasulik mõnede kiirgust mõjutavate parameetrite panuse uurimiseks – näiteks elektronide tiheduse, erinevate lisa-gaasikomponentide tähtsuse või difusiooni ja gaasivoo hindamisel. Samas ei võimalda antud mudel uurida erinevate vibratsioonseisundite kiirgust, mis eeldab iga seisundi jaoks oma võrrandit.

2.4 Aatomi ja molekuli spekter

2.4.1 Aatomi spekter

Iga kvantmehaaniline süsteem saab omada vaid kindlaid energeetilisi väärtusi ehk energiatasemeid. Tuumast ja seda ümbritsevatest elektronidest koosnevat süsteemi iseloomustab ajast sõltumatu Schrödingeri võrrand

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.9)$$

kus energiatasemed E on määratud süsteemi omaväärtustena ning ajast sõltumatu energiaoperaator ehk hamiltoniaan on kujul [11]

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2.10)$$

See iseloomustab süsteemi, kus laenguga Ze tuuma ümber on N elektroni. Hamiltoniaani esimene liige iseloomustab elektronide kineetilist energiat, teine liige elektronide kulonilist interaktsiooni tuumaga ning kolmas liige elektronide omavahelist kulonilist interaktsiooni. Vastava statsionaarse oleku lainefunktsioon avaldub kujul

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right). \quad (2.11)$$

Kui tuuma ümber on vaid üks elektron (vesinikusarnane aatom), siis puudub hamiltoniaanis liige, mis iseloomustab elektronide omavahelisi interaktsioone ning võrrandi lahend on esitatav kujul:

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right). \quad (2.12)$$

$R(r)$ ja $Y(\theta, \phi)$ on muutujate eraldamisel saadud radiaal- ja nurkvõrrandid. Suurused n, l ja m_l on elektroni iseloomustavad kvantarvud. Peakvantarv n määrab aatomi elektronikihi ja vesinikusarnase aatomi korral ka lubatud energia E_n väärtused. Orbitaalkvantarv l iseloomustab alamelektronkihti ning määrab orbitaal-impulsimomendi $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Magnetkvantarv m_l kirjeldab alamkihi kindlat orbitaali ja määrab orbitaal-impulsimomendi projektsiooni valitud teljele: $L_z = m_l \hbar$. Lisaks tuleb arvestada ka kvantarvuga m_s , mis iseloomustab orbitaali elektroni spinni (nn. sisemist impulsimomenti) ning määrab spinn-impulsimomendi S projektsiooni valitud teljele: $S_z = m_s \hbar$. Orbitaalse ja sisemise impulsimomendi seost iseloomustab koguimpulsimoment $j = |s - l|, \dots, s + l$ [12].

Tihti peale kasutatakse tähistust, kus orbitaalkvantarvu l ja peakvantarvu n väärtustele vastavad kindlad tähed, nii et

$$\begin{array}{cccccc} l & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & s & p & d & f & g \end{array} \text{ jne.} \qquad \begin{array}{cccccc} n & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & K & L & M & N \end{array} \text{ jne.}$$

ning moodustatakse nl kombinatsioonid, nt. $2s$ või $3p$. Siinjuures tuleb arvestada, et orbitaalkvantarv on vesinikusarnase aatomi korral ühele elektronile vastav kvantarv, keerulise aatomi korral aga terve aatomi kvantarv ehk täitmata väliskihi orbitaal-kvantarvude summa. Üldiselt vastab ühele peakvantarvu väärtusele mitu erinevat seisundit – seda nimetatakse kõdumiseks. Keerulise aatomi korral on kindla n korral kõdumise kordsus $2n^2$, seega K-kihil saab olla $2n^2 = 2$ elektroni, L-kihil 8, M-kihil 18 jne. Näiteks L-kiht omab konfiguratsiooni $2s^2 2p^6$.

Osutub, et mõned energiatasemed on orbitaalse ja sisemise impulsimomendi interaktsioonide tõttu lõhestunud, mida iseloomustab koguimpulsimoment j . Näiteks taseme $2p$ korral on $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ehk energiatase on lõhestunud kaheks alatasemeks. Taoliste nn. multiuletsete termide juures kasutatakse tähistust $^{2s+1}l_j$, kus l kirjutatakse tähena (nüüd suur täht, et eristada üksikutest elektronidest). Multiuletsusest tuleneb nn. peenstruktuur.

Kui toimuvad üleminekud ühelt energiatasemelt teisele, siis peavad olema täidetud teatud üleminekureeglid ehk kui palju võib üks või teine kvantarv ülemineku käigus muutuda. Need on keerulise aatomi jaoks: $\Delta l = 0, \pm 1$ ja $\Delta j = 0, \pm 1$ (viimasel juhul on üleminek $0 \rightarrow 0$ keelatud) ning ühe elektroni korral: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$, $\Delta m_s = 0$ ja $\Delta j = 0, \pm 1$. Üleminekud, mis valikureeglite kohaselt on keelatud, võivad siiski spektris väga nõrga intensiivsusega esineda (nn. kvadrupoolkiirgus).

2.4.2 Molekuli spekter

Analoogselt aatomitele on ka molekulides elektronide energiatasemetel vaid kindlad lubatud väärtused. Molekulide korral aga tuleb arvestada ka lisavabadusastmetega, mis tulenevad molekuli kui terviku liikumistest massikeskme suhtes. Need liikumised on vibratsioon ehk võnkumine ja rotatsioon ehk pöörlemine. Lisaks sõltuvad elektroonsete seisundite energiad tuumade omavahelisest seisundist. Lisandunud interaktsioonidest tulenevalt on keerukam ka molekuli kiirgusspekter, mida iseloomustavad laiemad ribad, kus on jälgitavad ka peen- ja ülipeenstruktuur [13]. Energiatasemete leidmiseks tuleb taas lahendada Schrödingeri võrrand:

$$H\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}). \quad (2.13)$$

Siin \vec{x} ja \vec{R} määravad vastavalt elektronide ja tuumade asukohad. Hamiltoniaan on nüüd kujul

$$H = K_N + K_e + K_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}, \quad (2.14)$$

kus K tähistab kineetilise energia liikmeid ja V kulonilisi interaktsioone vastavalt tuumade (N) ja elektronide (e) vahel.

Kui tegu on kahest aatomist koosneva molekuliga, mille vahel on ühendus pikkusega r , siis on rotatsioontasemete energiad määratavad võrrandiga

$$\frac{E_{rot}}{hc} = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2, \quad (2.15)$$

kus B_v ja D_v on vastavalt nn. pöörlemise ja tsentrifugaalse moonutuse konstandid (iseloomustavad ühenduse moonutust energia kasvamisel, kusjuures $B_v \gg D_v$) ning J on pöörlemise koguimpulsimoment. Vibratsiooniliikumiste energiatasemete määramiseks kasutatakse üldiselt Morse potentsiaali, mis annab vibratsioontaseme energiaks

$$\frac{E_v(v)}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h f_0 - \left[\left(v + \frac{1}{2}\right) h f_0\right]^2 \frac{1}{4D_e}, \quad (2.16)$$

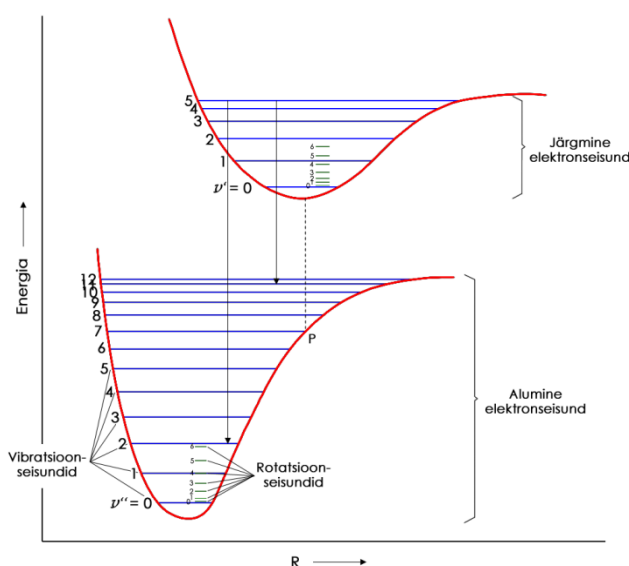
kus D_e on potentsiaalikaevu sügavus ja f_0 on sageduse ühikuga kordaja, mis on seotud osakese massiga.

Molekuli korral on elektroonsete energiatasemete kirjeldamine keeruline. Igale elektrontasemele vastab mitmeid vibratsioontasemeid, millele omakorda vastab mitmeid rotatsioontasemeid. Molekuli koguenergia on määratud elektron-, vibratsioon- ja rotatsioonnivoode energiatega summana: $E = E_e + E_v + E_{rot}$.

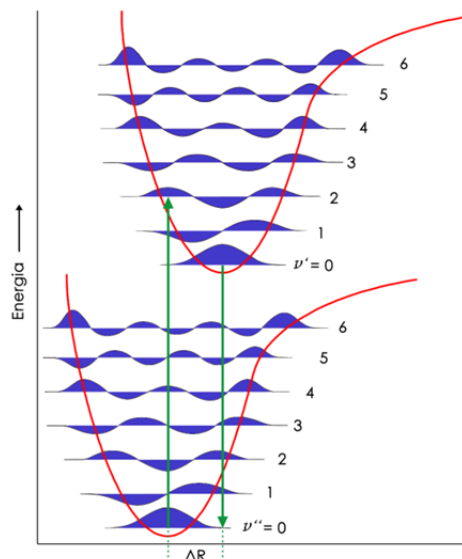
Üldiselt on võimatu käsitleda eraldi võnke- ja rotatsioonliikumisi. Iga võnkenivoo korral on molekuli energia jaotunud üle mitme rotatsioontaseme, seega vaadeldakse ühtselt võnke-rotatsioonüleminekuid. Sellele vastab valikureegel $\Delta J = 0, \pm 1$, kusjuures $\Delta J = 0$ korral on üleminek lubatud vaid koos elektroonse üleminekuga. Valikureegli tõttu jaguneb spektrijoon eraldi harudeks: P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) ja R ($\Delta J = +1$) harud.

Kui kaheaatomilises molekulis on tegu identsete aatomitega, siis puudub molekulis pidev dipoolmoment. Kuna sel juhul säilib vibratsioon- ja rotatsioonliikumiste ajal molekuli sümmeetria, esinevad nendele vastavad spektrijooned vaid juhul, kui toimub ka elektroonne üleminek. Kui tegu on erinevate aatomitega, siis on molekulil pidev dipoolmoment ning esinevad vibratsioon- ja rotatsioon-spekter ka ilma elektroonsete üleminekuteta.

Joonis 2.7 illustreerib lubatud energiatasemeid molekulis. Vibratsioon-üleminekutele vastavad jooned paiknevad infrapunases piirkonnas ning rotatsioon-üleminekutele vastavad kas kauges infrapunases või mikrolainelises piirkonnas. Elektronüleminekute puhul kehtib kaheaatomilise



Joonis 2.7. Kaheaatomilise molekuli energiatasemed. Punane joon vastab Morse potentsiaali kujule ning sinises on vastavad vibratsioonilised tasemed v . Absissteljel on aatomite vaheline kaugus R .



Joonis 2.8. Franck-Condoni printsiip.

molekuli korral Franck–Condoni printsiip (joonis 2.8), mille järgi on ülemineku tõenäosus seda suurem (ning vastavalt tugevam spektririba intensiivsus), mida parem on vibratsioonseisundite lainefunktsioonide kattuvus [14]. Üldiselt on molekul-elektron pörke interaktsiooni aeg märksa lühem kui molekuli võnkeperiood, seega pörke vältel võib lugeda molekuli moodustavaid aatomeid statsionaarseteks. Seega toimuvad üleminekud nõ. vertikaalselt ehk selle vältel muutub aatomite vaheline kaugus minimaalselt. Seega on eelistatud vibratsioonivahed, millele ülemineku käigus toimub minimaalne muutus aatomite vahelises kauguses.

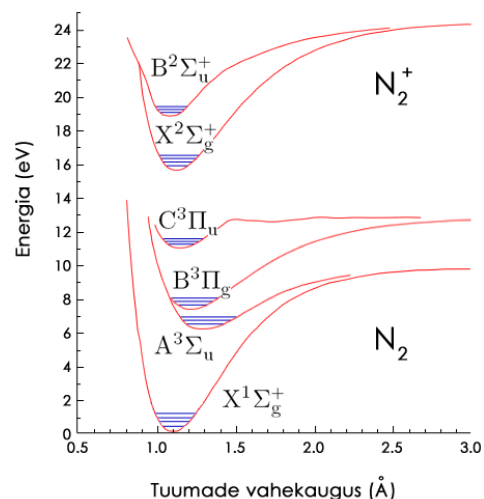
Joonisel kujutatud diagrammil on neeldumise $v'' = 0 \rightarrow v' = 2$ korral lainefunktsioonide kattuvus väga hea ning seega ülemineku tõenäosus suur. Samuti on tugeva intensiivsusega kiirgusriba, mis vastab üleminekule $v' = 0 \rightarrow v'' = 2$, kuid näiteks üleminek $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ korral on kattuvus kehv ning tõenäosus väike.

2.4.3 Seisundite nimetused molekulis

Molekulide kirjeldamisel kasutatav tähistus on aatomitega võrreldes mõnevõrra erinev. Elektroonseid seisundeid iseloomustatakse tähtedega X, A, B, C (X vastab põhiseisundile, teised ergastatud seisunditele). Orbitaal-impulsimomendi projektsiooni aatomeid ühendavale sirgele iseloomustatakse kreeka tähtedega Σ , Π , Δ , Φ (vastavalt väärtused 0, 1, 2, 3). Σ seisundi korral lisatakse ülaindeks + või – vastavalt molekuli lainefunktsiooni sümmeetrilisele või antisümmeetrilisele iseloomule aatomeid ühendavat sirget läbiva tasandi peegelduste suhtes. Samadest aatomitest koosneva molekuli korral lisatakse alaindeks g või u (saksa kl. vastavalt *gerade* – paaris ja *ungerade* – paaritu), mis tähistab lainefunktsiooni sümmeetrilisust aatomite vahetamise suhtes. Kreeka tähele eelneb ülaindeks $2S + 1$ (S on koguspinnkvantarv), mis iseloomustab lõhustunud elektronseisundite arvu.

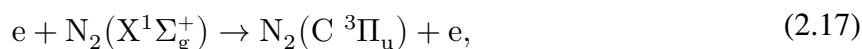
2.5 Lämmastiku molekuli spekter

Iga kaheaatomilise molekuli kiirgusspektri moodustavad kõikvõimalikud lubatud üleminekutega kaasnevad spektriribad. Ühele elektronüleminekule vastab hulk korrapäraselt jaotunud võnkenivoosid, kusjuures nivoodel on üksikud rotatsioontasemed praktiliselt eristamatud. Võnkenivood esinevad spektris rühmadena, mille moodustavad võrdse võnketasemet iseloomustava kvantarvu v muutusega üleminekud. Lämmastiku (neutraali ja iooni) kiirgusspekter jaotub lainepikkuste vahemikku 50–5800 nm ning seda iseloomustatakse erinevatele elektronüleminekutele vastavate spektriribade süsteemidega ja nende piires toimuvate võnkeüleminekutega [15]. Neist elektronüleminekutele vastavatest süsteemidest suurima intensiivsusega on nn. teine positiivne, esimene positiivne ja esimene negatiivne süsteem (positiivsed tekivad läbi neutraalse molekuli ergastuste gaaslahenduse positiivses sambas, esimene negatiivne aga iooni ergastusel negatiivse helenduse piirkonnas) [16]. Vastavad energiatasemed on toodud joonisel 2.9 [17].

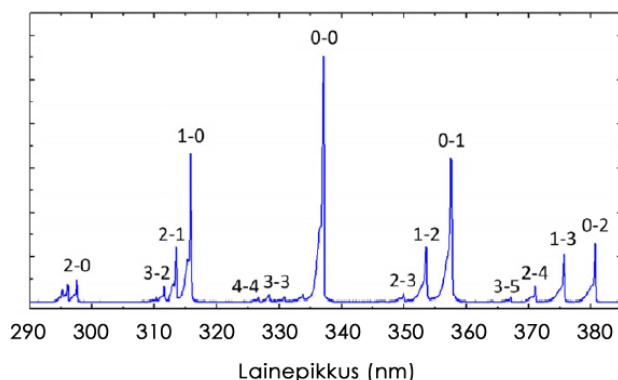
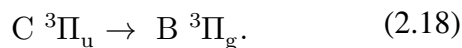


Joonis 2.9. Lämmastiku molekuli ja iooni erinevad energiatasemed.

Teise positiivse süsteemi (SPS – ingl. kl. *second positive system*) moodustab üleminek N_2 molekuli C-seisundist B-seisundisse. Selle eelduseks on põhiolekus (ergastatud võnketasemega) molekuli $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ergastamine C-seisundisse, mis enamasti toimub elektronpõrkkel:



millele järgneb kiirguslik üleminek

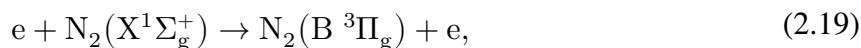


Joonis 2.10. Lämmastiku teine positiivne spektrisüsteem [11].

Seisundite potentsiaalikõverate miinimumidel on hea kattuvus (vastavad ligikaudu võrdsele aatomite vahemaadega), seega on antud üleminekul vastavalt Franck-Condoni printsiibile suur tõenäosus. Tüüpiline SPS süsteemi kiirgusspekter on

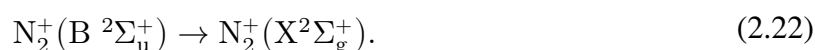
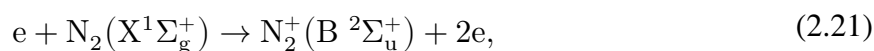
toodud joonisel 2.10. Spektrile on kantud ülemise ja alumise seisundi võnkearvud. On näha, et moodustuvad rühmad vastavalt Δv väärtusele. SPS süsteemi spektraalribad jäävad vahemikku 268.7–545.2 nm ning 0-0 üleminek (337.1 nm) on lämmastiku spektri kõige intensiivsem spektraalriba.

Esimene positiivne süsteem (FPS) tekib järgmiste üleminekute käigus [18]:



FPS süsteemi kiirgus on üldiselt märgatavalt nõrgem võrreldes SPS spektraalribadega. Süsteemi spektraalribad on vahemikus 478.2–2530.0 nm, kuid käesoleva töö raamistikus FPS spektraalribasid registreeritavas spektris ei esine [19].

Esimene negatiivne süsteem (FNS) tekib lämmastiku iooni kiirguslikel üleminekutel.



Süsteemi kiirgusspekter on vahemikus 307.6–586.5 nm ning tugevaim spektraalriba (0-0) on 391.4 nm.

2.5.1 Rotatsioonspekter

Termodünaamilise tasakaalu korral kirjeldab ergastatud seisundis asuvate osakeste arvu Boltzmanni jaotus

$$n = g \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

kus $g = 2J + 1$ on pöörlemisnivoode kõduvus ning rotatsioonnivoodel $E = B_v J(J + 1)hc$. Seega [20]

$$n = (2J + 1) \exp\left(-\frac{BJ(J + 1)hc}{k_B T}\right). \quad (2.24)$$

Rotatsioontasemete kiirgust iseloomustab seos

$$\varepsilon = \frac{hc\sigma}{4\pi} A^* n. \quad (2.25)$$

Siin $hc\sigma$ on ülemineku käigus vabanev energia. Ülemineku tõenäosust iseloomustab $A^* = A \cdot A_r$, kus A on Einsteini koefitsient ning A_r on rotatsioonülemineku tõenäosus, mis on määratud Höhn-Londoni teguritega S_J :

$$A_r = \frac{S_J}{2J+1}. \quad (2.26)$$

Erinevad Höhn-Londoni tegurid on toodud töös [32]. Seega on spektraalribade intensiivsused võrdelised seisundi asustatusega.

SPS süsteemi ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) korral jagunevad tripletsete seisundite $^3\Pi$ harud P, Q ja R eraldi kolmeks alaharuks ($J = K, \pm 1$, kus K on rotatsioonliikumise kvantarv) – kokku üheksaks alaharuks (3P, 3R, 3Q), mille korral on rotatsioonitermid leitavad järgmiselt: [21]

$$J = K: T_{rot} = B_v[J(J+1) + 4Z_2] - D_v\left(J + \frac{1}{2}\right)^4, \quad (2.27)$$

$$J = K - 1: T_{rot} = B_v[J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v\left(J - \frac{1}{2}\right)^4, \quad (2.28)$$

$$J = K + 1: T_{rot} = B_v[J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v\left(J + \frac{3}{2}\right)^4, \quad (2.29)$$

kus

$$Z_1 = Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1), \quad (2.30)$$

$$Z_2 = Y(Y-1) - \frac{4}{9} - \frac{2J(J+1)}{3Z_1}, \quad (2.31)$$

$$Y = \frac{A_v}{B_v}, \quad (2.32)$$

$$A_v = 39.5 - 0.69\left(v + \frac{1}{2}\right) + 0.11\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - 0.04\left(v + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (2.33)$$

Siin esinevate konstantide B_v ja D_v väärtused on toodud töös [34].

FNS süsteemi ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) korral on rotasioontasemed jagunenud kaheks alaharuks, mida iseloomustavad termid

$$J = K - 1: B_v K(K+1) - D_v[K(K+1)]^2 + \frac{1}{2}\gamma_v K, \quad (2.34)$$

$$J = K + 1: B_v K(K+1) - D_v[K(K+1)]^2 + \frac{1}{2}\gamma_v (K+1). \quad (2.35)$$

Siin γ_v on nn. splinn-lõhestumiskonstant, mille väärtused on esitatud töös [31].

Teades rotatsioonitermide energiad, on võimalik leida erinevatele seisunditele vastavate üleminekute lainepikkused.

2.6 Spektraalribade intensiivsused

Kiirgusliku ülemineku intensiivsus on määratud ergastatud seisundis asuvate osakeste arvuga n^* (ruumiühiku kohta) ning vaadeldava ülemineku tõenäosusega, mida iseloomustab Einsteini koefitsient A :

$$I = n^* A. \quad (2.36)$$

Ergastatud seisundi populatsiooni leidmiseks tuleb mõista seisundiga seotud protsesse. Kui eeldada, et peamine ergastusmehhanism on elektronpõrked põhiseisundis olevate osakestega, siis on seisundi populatsioon kirjeldatav võrrandiga

$$\frac{dn^*}{dt} = n_e n_0 k^e - n^* Q, \quad (2.37)$$

kus n_e ja n_0 on vastavalt elektronide ja ergastamata seisundis olevate osakeste arvtihedus ning k^e on alumisest seisundist elektronpõrkel ergastamise kiiruskonstant, mis on arvutatav valemist 2.5. Q iseloomustab ergastatud seisundite kadu, mis võtab kokku seisundi populatsiooni vähenemist kiirguslike ja põrkeliste (gaasi molekulidega) protsesside kaudu (ajaühiku kohta). Lämmastik-hapnik segugaasi korral iseloomustab põrkeliste kustutuste osa $n_0(k_{N_2}n_{N_2} + k_{O_2}n_{O_2})$, kus k_{N_2} on ergastatud seisundi kustutusegur põrkel lämmastiku molekuliga ja k_{O_2} on kustutusegur põrkel hapniku molekuliga. Suurused n_{N_2} ja n_{O_2} on vastavalt lämmastiku ja hapniku molekulide osakaalud gaasis ja n_0 on osakeste arvtihedus, mis on seotud gaasi rõhuga. Ergastatud seisundi kustutusteguri määramisel seisund esmalt ergastatakse. Seejärel registreeritakse seisundi kiirguse vähenemine ajas erinevatel gaasi tihedustel. Seisundi kustutusaja põhjal määratakse seejärel kustutusteguri väärtus antud gaasi koostise jaoks.

Eeldades statsionaarset olukorda võib kirjutada:

$$n_e n_0 k^e = n^* Q, \quad (2.38)$$

$$n^* = \frac{n_e n_0 k^e}{Q}. \quad (2.39)$$

Seega on spektraalriba intensiivsus kirjeldatav võrrandiga

$$I = \frac{n_e n_0 k^e}{Q} A. \quad (2.40)$$

Kahe kiirgusliku ülemineku intensiivsuste suhe on leitav seosest

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1^* A_1}{n_2^* A_2} = \frac{k_1^e A_1 Q_2}{k_2^e A_2 Q_1}. \quad (2.41)$$

Kuna reaktsioonide kiiruskonstandid on leitavad võrrandiga 2.5, siis võib suhte avaldada kujul

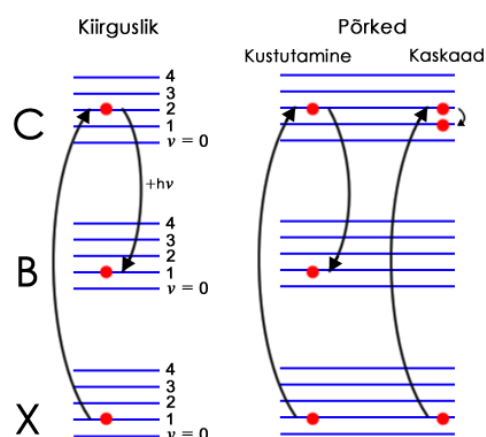
$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_0^\infty f(E) \sqrt{E} \sigma_1(E) dE}{\int_0^\infty f(E) \sqrt{E} \sigma_2(E) dE} \frac{A_1 Q_2}{A_2 Q_1}. \quad (2.42)$$

Taolise lähenemise abil spektraalribade intensiivsuste suhte määramiseks peavad olema hea täpsusega määratud ergastuse ristlõiked, kustutustegurid, seisundite eluead ning elektronide energia jaotusfunktsioon.

Dilecce hiljutise ülevaateartikli [27] põhjal on piisavalt hea täpsusega määratavad elektronidega ergastamise kiiruskonstandid ja lähedaste väärtustega on ka erinevate meetodite abil määratud $N_2(C, v = 0 - 2)$ seisundite kustutustegurid. Samas varieerub erinevatel meetoditel määratud $N_2(C, v = 3, 4)$ seisundite kustutustegur ligikaudu 2 korda. Lämmastiku iooni $N_2(B, v = 0)$ kustutusteguri väärtus varieerub aga enam kui 5 korda sõltuvalt määramise meetodist. Antud kustutustegurit on määratud põhimõtteliselt kolmel erineval meetodil. Esimene meetod põhineb lühiajalistel (10 ns) gaaslahendusimpulssidel, mille käigus ergastatakse kõikvõimalikud lämmastiku seisundid. Selle meetodi korral kattub ergastamise aeg mõnevõrra seisundi kustutamise ajaga, mis vähendab tulemuse usaldusväärsust. Samuti avaldavad antud meetodi korral mõju kaskaadprotsessid, mida kirjeldatakse järgmises peatükis. Teine võimalik meetod lämmastiku erinevate seisundite ergastamiseks on elektron- või prootonkiire abil. Ka siin on samad puudused, mis eeltoodud meetodiga. Kolmas ergastusmeetod kasutab ergastamiseks laserkiirgust, mis võimaldab ergastada vaid konkreetset uuritavat seisundit ja peaks seetõttu olema eeltoodud puudustest vaba.

2.6.1 Kaskaadmehhanismid

Spektraalriba intensiivsuse hindamise seisukohalt on tähtis mõista ergastatud seisundi populatsiooni mõjutavaid tegureid. Populatsiooni kasv on peamiselt seotud elektronpõrgetega. Ergastatud seisundis olevate osakeste arvu vähenemist mõjutavad aga mitmed protsessid. Neist suurima tähtsusega on ilmselt kiirguslikud üleminekud ning seisundi kustutamine põrgetel gaasimolekulidega (N_2 ja O_2), kuid teatud rolli



Joonis 2.11. Ergastatud seisundi populatsiooni vähenemist mõjutavad protsessid.

mängivad ka nn. kaskaadüleminekud, mille tulemusena toimuvad populatsiooni ümberjaotumised erinevate vibratsioontasemete vahel. Joonis 2.11 illustreerib ergastatud seisundi kaoviise. Kiirguslike üleminekute korral vabaneb footon, mille energia on võrdne vastavate energiatasemete energiatega. Kui ergastatud seisundis olev osake pörkub mõne teise gaasi molekuliga, toimub mittekiirguslik üleminek, kus osa seisundi energiast kandub üle teisele osakesele. Kui pörke käigus toimub muutus elektrontasemes, on tegu nn. kustutamise (ingl. kl. *quenching*). Kui muutub vibratsioontase, on see nn. kaskaad (ingl. kl. *cascading*).

2.6.2 Spektraalribade intensiivsuste taandamine erinevatele rõhkudele

Et võrrelda erinevatel rõhkudel, kuid samade taandatud elektrivälja tugevuse väärtustel leitud intensiivsuste suhteid, tuleb need taandada võrdsele rõhule. Ergastatud seisundit iseloomustab võrrand (2.37). Kui eeldada, et ergastatud seisundis olevate osakeste arv n^* väheneb pörgetel gaasi molekulidega ning spontaanse kiirguse kaudu, siis iseloomustab seda kustutustegur

$$Q = n_0(k_{N_2}n_{N_2} + k_{O_2}n_{O_2}) + A, \quad (2.43)$$

kus n_{N_2} ja n_{O_2} on lämmastiku ja hapniku suhtelised osakaalud ning Einsteini koefitsient $A = \frac{1}{\tau_0}$, kus τ_0 on ergastatud seisundi kiirguslik eluiga. Meid huvitab ergastatud seisundis olevate osakeste arv, millega toimub kiirguslik üleminek ehk $n^* \frac{1}{\tau_0}$. Avaldades selle, saame

$$n^* \frac{1}{\tau_0} = \frac{k_e n_e n_0}{1 + \tau_0 n_0 (k_{N_2} n_{N_2} + k_{O_2} n_{O_2})}. \quad (2.44)$$

Võttes arvesse, et spektraalribade intensiivsuste taandamise korral taanduvad murru lugejas olevad konstandid välja, ning et $n_0 = \frac{p}{k_B T}$, võime kirjutada

$$G(p) = \frac{1}{k_B T + \tau_0 p (k_{N_2} n_{N_2} + k_{O_2} n_{O_2})}. \quad (2.45)$$

Seega spektraalriba intensiivsuse taandamiseks ühelt rõhult teisele, saab kasutada seost

$$I(p_1) = I(p_2) \frac{G(p_1)}{G(p_2)}. \quad (2.46)$$

Kui on teada kahe spektraalriba intensiivsuste suhe ühel rõhul, siis selle saab taandada mingile teisele rõhule seosega

$$R_{1/2}(p_1) = R_{1/2}(p_2) \frac{G_1(p_1)G_2(p_2)}{G_1(p_2)G_2(p_1)}, \quad (2.47)$$

kus indeksitega 1 ja 2 tähistatakse vastavaid spektraalribasid.

3 Töö eesmärk

Käesolevas töös pakume välja lihtsa mudeli, mis arvestab lämmastiku molekuli ergastamist elektronpõrgetel ning ergastatud seisundi populatsiooni vähenemist kiirguslikult, põrkekustutamisega põhiseisundis molekulidega ning $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ seisundi korral ka kaskaadmehhanisme. Eksperimendis kasutatav seade võimaldab tekitada gaaslahenduse, milles ruumlaengu elektriväli on võrreldes lahendusvahemikule rakendatud elektriväljaga väheoluline. Seega on elektriväli kogu lahendusvahemikus homogeenne ning me saame lahenduse käigus tekkiva kiirguse registreerida soovitud taandatud elektrivälja tugevusel ja gaasirõhul. Eksperimendiga samade tingimuste jaoks (taandatud elektriväli ja rõhk) saab arvutada elektronide jaotusfunktsiooni, lämmastiku seisundite elektronergastuse kiiruskonstandid ja gaasi rõhu põhjal ka ergastatud seisundi kiirguslikud kaod ja kaod põrgetel gaasi molekulidega, mis võimaldab arvutada teoreetilise spektri. Põrgetega seotud kadude korral on võimalik varieerida erinevates töödes toodud põrkekustutustegureid.

Mudeliga arvatud ning katseliselt mõõdetud $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+, v=0) \xrightarrow{391nm} N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v=0)$ ülemineku kiirguse intensiivsuste võrdlemine annab võimaluse hinnata, milline kustutustegur on taolise mudeli jaoks parim. Samuti on võimalus uurida, kas kordajad sobivad paremini lihtsaima mudeli korral, kus ergastatud seisundi populatsioon väheneb vaid kiirguslikult ning kustutamiste teel või keerukama juhuga, kus arvestatakse ka $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ kaskaadüleminekuid.

Kuna spektraalribasid on registreeritud hästi teadaoleva taandatud väljatugevuse väärtuste korral, saame lisaks uurida ka spektriribade suhteid sõltuvalt taandatud elektrivälja tugevusest. Antud meetodit kasutatakse tihti väljatugevuse hindamiseks, kuid eksperimentide ja mudelarvutuste tulemuste vahel esinevad lahknemised. Spektrid registreerime lainepikkuste vahemikus 220–850 nm, seega on võimalik uurida kõiki lämmastiku tugevamaid jooni.

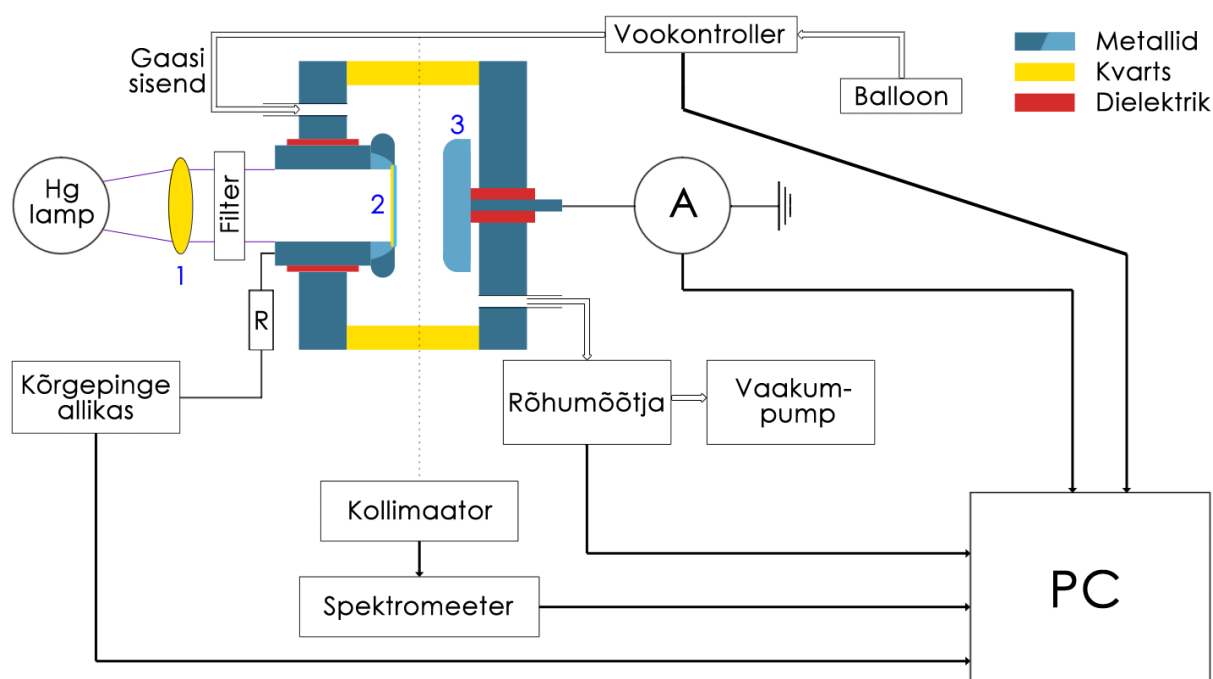
Hapniku mõju uurimiseks sooritame mõõtmiseid nii puhtas lämmastikus kui sünteetilises õhus.

4 Katse kirjeldus

Spektreid mõõdeti lämmastikus ning õhus rõhkude vahemikus 2–750 torri. Elektroodide vahelist kaugust varieeriti 0.5–5 mm. Õhu korral jäid taandatud väljatugevuse väärtused vahemikku 205–2340 Td ning lämmastikus vahemikku 211–840 Td.

4.1 Katseseadme iseloomustus

Töös kasutati joonisel 3.1 esitatud katseskeemi. Seadme foto on toodud lisas 1.



Joonis 4.1. Katse lihtsustatud skeem. 1 – lambi kiirgust kollimeeriv lääts, 2 – katood, 3 – anood.

Lahendus toimub katoodi (joonisel tähistatud numbriga 2) ja messingust anoodi (3) vahel. Katoodiks on kvartsile sadestatud poolläbipaistev alumiiniumikiht (väljumistöö u. 4.2 eV). Katoodi valgustatakse elavhõbeda-lambiga, mille kiirguse kollimeerimisel kasutatakse lääts (1). Lambist tuleneva fooni minimeerimiseks registreeritavas spektris kasutatakse interferentsifiltrit, mis on läbipaistev valgusele lainepikkusega 253 nm (footoni energia 4.9 eV). Antud lainepikkusel lämmastiku SPS ja FNS kiirgus puudub. Elektroodid on paigutatud vaakumkambrisse, millel on kahel pool kvartsaknad lahenduse visuaalseks jälgimiseks ja kiirguse registreerimiseks. Vookontrolleri (Alicat Scientific) abil juhti kambrisse lämmastikku või kuiva õhku konstantsel vookiirusel 0.02 liitrit minutis (arvestatud normaalrõhule). Kambri rõhku mõõdeti piesoelektrilise ning mikro-Pirani mõõdikuga (MKS 910) ning reguleeriti vaakumpumba ventiilide asendit muutes. Rõhu mõõtmise täpsus on 1%

rõhkudel üle 10 torri ning 10% rõhkudel alla 10 torri. Elektroodide vahelist kaugust saab muuta anoodi asendit nihutades, 10 μm täpsusega. Katood pingestati kõrgepingeallikaga (Stanford Research systems Inc., Model P350) läbi takisti $R = 396\text{M}\Omega$. Anood on maandatud läbi digitaalampermeetri (Keithley 6485 picoammeter), mis võimaldas registreerida voolu lahutusvõimega 1 pA. Lahendusvahemik on nähtav läbi kvartsakna, millele on suunatud kollimaator (Andor) – sealt juhitakse valgus fiibri kaudu spektromeetrisse (Andor Mechelle ME5000), millega kogutakse ligikaudu 15 minuti vältel lahenduses tekkiv kiirgus. Kõrgepingeallikas, gaasivookontroller ning spektromeeter on juhitud arvutiga. Samuti on arvuti ekraanile pidevalt kuvatud vaakumkambri rõhk ning lahendust läbiv vool.

4.1.1 Süsteemi häälestamine

Eelmises paragrahvis kirjeldatud seadmega saadavate spektrite kvaliteet sõltub tugevasti seadmete korrektsest kalibreerimisest. Esmajoones on tähtis seada anood ja katood võimalikult paralleelseks. Kui katood jääb anoodi suhtes kergelt kaldu, on lahendusvahemiku piires väli mittehomoogenne ning läbilööb tekib eelistatult piirkonnas, kus elektroodide vahe on minimaalne. Selleks eemaldatakse seadmele monteeritud interferentsfilter ning suunatakse katoodile laserkiir. Laserkiir osaliselt peegeldub ekraanile ning osaliselt läbib katoodi, peegeldudes anoodilt samuti ekraanile. Elektroodide paralleeliseerimiseks tuleb ekraanile kuvatud anoodilt ja katoodilt peegeldunud lasertäpid kokku viia, kasutades selleks katoodi kinniti reguleerimiskruve (Lisas 1, seadme fotol).

Järgmisena tuleb seada paika kollimaatori korrektne asend elektroodide suhtes. Kui kollimaator on valesti suunatud või fokuseeritud, on registreeritav spekter nõrk ning taustafoon võrdlemisi tugev. Siinkohal on kasulik eemaldada kollimaatori küljest spektromeetrisse minev fiiber ning asendada see fiibriga, mis on ühendatud laseriga. Jälgides nüüd kollimaatorist väljuvat laserkiirt, tuleb seade paigaldada lahendusvahemiku ees oleva kvartsakna suhtes nii, et laserkiire peegeldus tagumiselt kvartsaknalt ühtiks lasertäpiga esimesel aknal. Kollimaatori fookus on esimeses lähenduses seadistatud, kui lasertäpp on ligikaudu sama läbimõõduga nii vahetult esimese akna ees kui tagumise akna taga. Sellisel juhul võib eeldada, et kiir on ligikaudu fokuseeritud lahendusvahemiku keskele. Täpsemaks kalibreerimiseks ühendatakse kollimaator fotokordistiga. Seadmele rakendatakse pinge ning lahendusvool tõstetakse piisavalt kõrgele, et fotokordisti lugem oleks silmnähtavalt kõrgem taustafoonist (ligikaudu 1 μA on piisav). Seejärel muudetakse kollimaatori nurka, asendit ning

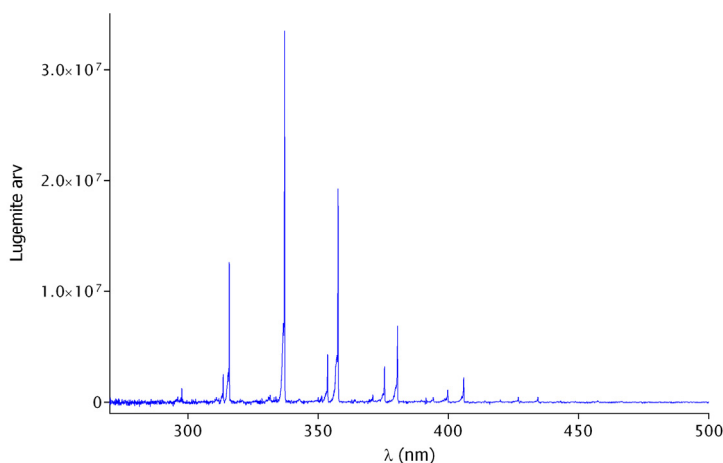
fookuskaugust nii, et fotokordisti lugem oleks maksimaalne. Kiirgus on maksimaalne anoodi ligiduses, seega kalibreering tuleb uuesti sooritada pärast anoodi asendi muutmist.

Elektroodide vahelise kauguse määramiseks tuleb esmalt fikseerida nullpunkt, s.t. mikromeetri näit elektroodide kontakti korral. Selle määramiseks tuleb aga rakendada kontaktivabat meetodit, sest vastasel juhul saaks suure tõenäosusega viga katoodile sadestatud metallikiht. Kuna elektroodid ja lahendusvahemik moodustavad heas lähenduses kondensaatori, mille elektroodide vahekaugus on võrdeline mahtuvusega vastavalt seosele $d = \varepsilon \varepsilon_0 A \frac{1}{C}$, siis võib nullpunkti määramiseks mõõta mahtuvused eri vahekauguste korral ning leida graafiliste meetodite abil vahekauguse väärtuse, mille juures mahtuvus kasvab piiramatult.

Kuna spektromeetri CCD maatriks on tundlik temperatuurile, siis kehva spektromeetri kalibreeringu korral töötleb tarkvara spektriribade asukohti valesti. Sellest tulenevalt on spektris kõrge tarkvarast tulenev müratase ning mitmed ribad „kostavad“ läbi, tekitades lisaribasid, mida registreeritavas valguses ei esine. Kuna samas ruumis on seadmeid (Hg-lambi toide), mis võivad töötades küllaltki kuumaks minna ning sellest tulenevalt tõuseb ruumi temperatuur, tuleb päeva vältel sooritada spektromeetri kalibreeringut mitmeid kordi.

4.2 Töö käik

Enne mõõtmiste alustamist tuleb suunata lahendusvahemikku uuritav gaas vookiirusega 20 sccm (ingl. kl. *standard cubic centimeters per minute*) ehk $0.02 \frac{\text{L}}{\text{min}}$ ning veenduda, et sisse oleks lülitatud katoodile suunatud Hg-lamp. Seejärel fikseeritakse anoodi asend ja gaasi rõhk ning vajadusel sooritatakse monokromaatori kalibreering. Kui katseparameetrid on seadistatud, siis võib elektrodid pingestada (eelnevalt lülitatakse üldiselt välja ka ruumi tuled, et taustafooni mõju vähendada). Voolu jälgides kasvatatakse ettevaatlikult pinget huvipakkuva voolu väärtuseni. Kui vool on juba arvestatava suurusega, kuid pinget tõstetakse liiga järsult, võib tekkida läbilööök, mis katoodi lõhub. Kui uuritavaks gaasiks on õhk, siis on mõistlik lahendust läbiv vool u. $3 \mu\text{A}$ – see on piisavalt kõrge spektri registreerimiseks, kuid samas juba lähenemas läbilöögingimustele. Lämmastiku korral oli antud katsetes mõistlik piirduda $1 \mu\text{A}$ -ga, kuna teatud katseparameetrite korral paistis lahendus mõnevõrra ebastabiilne ning tekkisid läbilöögid. Et sooritada kõik mõõtmised sama voolu juures, piirdusime madalama vooluga. Kui soovitud vool on saavutatud, võib alustada spektri registreerimist. Kuna Townsendi lahenduse korral on helendus nõrk, siis peab spektri mõõtmine toimuma küllaltki pika aja vältel. Mõistlik on spektrit koguda 10–15 minutit, kuna selle aja vältel on spekter kindlasti piisav ribade intensiivsuste määramiseks, samas ei jõua katseparameetrid palju muutuda. Üldiselt on voolul tendents katse käigus mõnevõrra väheneda, peamiselt kuna ioonpommitamise tõttu kulub katoodile sadestatud metallikiht. Kui spekter on registreeritud ning salvestatud, võib ettevaatlikult pinget vähendada, kuni vool lakkab. Tulemuste parandamiseks võetakse sama kogumisaja juures lisaspekter ka ilma vooluta ehk pimespekter, mis seejärel mõõdetust lahutatakse, et fooni mõju veelgi vähendada. Kuna päeva vältel taustafoon palju ei muutu (ruumi siseneb välisvalgust minimaalselt), siis



Joonis 4.2. Lämmastikus registreeritud spekter.

piisab mõõtmispäevaks ühest pimespektrist. Joonisel 4.2 on toodud näide tüüpilisest katses registreeritud lämmastiku spektrist.

4.2.1 Ruumlaengute mõju elektrivälja tugevusele

Käesoleva töö raames on esmatähtis lahenduse elektrivälja tugevuse täpne määramine. Kahe paralleelse elektroodi vahel esineva homogeense välja korral on see määratud elektroodide potentsiaalide vahega U ja nende vahekaugusega d

$$E = \frac{U}{d}. \quad (4.1)$$

Rakendades elektroodidele liialt suure pinge, võib tekkida arvestatav voolust tingitud positiivsete ionide ruumlaeng. Sellisel juhul esineb lahenduses elektronide ja positiivsete ionide mõjul ruumlaengu elektrivälja E_R , mis on leitav Poissoni võrrandist:

$$E_R = \frac{e}{\varepsilon_0} \int_0^d n_{\pm}(x) dx. \quad (4.2)$$

Siin e on elektroni laeng, ε_0 on elektriline konstant ning n_{\pm} on laetud osakeste arv. Kuigi elektronid saavutavad ionisatsiooniks vajaliku energia juba küllalt lühikese vahemaa läbimisel, kasvab nende arv anoodi suunas eksponentsiaalselt. Seega tekib valdav osa ioone anoodi ligiduses. Iooni mobiilsus μ_+ on mitu suurusjärku väiksem kui elektronil, seega triivivad nad elektronidega võrreldes aeglaselt katoodi poole, jõudes katoodile pärast aja t läbimist. Võib järeldada, et elektrivälja ebahomogeensuse uurimisel piisab, kui vaadelda vaid positiivsete ionide n_+ mõju [23], ehk

$$E_R = \frac{e}{\varepsilon_0} \frac{n_+}{S}, \quad (4.3)$$

kus S on elektroodi pindala. Aeg, mis kulub ionidel vahemiku läbimiseks on määratud nende kiirusega $v = \mu_+ E = \mu_+ \frac{U}{d}$:

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d^2}{\mu_+ U}. \quad (4.4)$$

Lahenduse vool on määratud ajaühikus lahendust läbiva laengu hulgaga, ehk

$$i = \frac{q}{t} = \frac{n_+ e}{t} = \frac{n_+ e \mu_+ U}{d^2}. \quad (4.5)$$

Avaldades siit $n_+ e = \frac{id^2}{\mu_+ U}$, saame E_R avaldiseks

$$E_R = \frac{d^2 i}{U \varepsilon_0 S \mu_+}. \quad (4.6)$$

Katsete vältel hoiti alati $\frac{E_R}{E} \leq 1\%$.

4.2.2 Lämmastiku puhtuse hindamine

Spektri registreerimisel puhtas lämmastikus on väga oluline osata hinnata lisandite (eelkõige hapniku) osakaalu. Eeldati, et peamiseks lisandite allikaks on vaakumkambri lekked, kuna kasutatud lämmastikuballooni puhtusaste on küllaltki hea (5.0 ehk kuni 10 ppm lisandeid). Lekete hindamiseks pumbati kambr baasrõhule (mõnikümmend millitorri). Pärast pumpamise lõpetamist määrati rõhu kasvaks väärtuseni 1 torr kuluv aeg, milleks oli 370 sekundit. Seejärel korraldati sama protseduuri, lisades kambrisse erineva vookiirusega lämmastikku. Vookiiruse 10 sccm ($0.01 \frac{L}{min}$) korral kulus rõhu kasvamiseks 100 torrini 168 s (1.68 s/torr) ning vookiirusel 1 sccm kulus rõhu väärtuseni 10 torri jõudmiseks 146 s (14.6 s/torr). Lekkele vastava gaasivoo kiiruseks leiame ühel juhul $\frac{1.68}{370} \cdot 10 \text{ sccm} = 0.045 \text{ sccm}$ ning teisel juhul $\frac{14.6}{370} \cdot 1 \text{ sccm} = 0.039 \text{ sccm}$. Kuna käesoleva töö käigus oli gaasi vookiirus konstantsel väärtusel 20 sccm, siis on leitud lekete vookiiruste osakaal kogu vookiiruses vastavalt 0.23% ning 0.20%. Lekkest moodustab hapnik u. 21%, seega on hinnanguline hapniku osakaal lämmastiku gaasis u. 0.045% ehk 445 ppm.

4.2.3 Määramatuste hinnangud

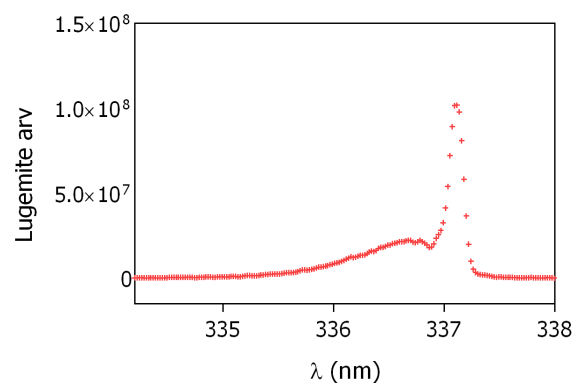
Kõrgepingeallikal on pinge seadmisel määramatus 0.05% koguskaalast (5000 V) ehk 2.5 V. Voolu määramisel on põhiviga 0.15% lugemist (maksimaalselt 3 μA) + 100 pA ehk 4.6 nA. Lahendusvahemikule rakendatud pinge hindamiseks leiti voolu kaudu pingelang takistil 396 M Ω , kust lisandub pingele määramatus u. 1.8 V. Summaarselt on pinge määramatus seega u. 3 V, mis moodustas üldiselt rakendatud pingest alla 1%. Mikromeetri abil anoodi asendi määramise vea tõttu hindame vahemiku kauguse määramatuseks u. 10 μm , mis vahekauguse 0.5mm korral on 2%. Rõhu määramatus on 1% rõhkudel üle 10 torri ning 10% väärtustel alla 10 torri. Lahendusse antava võimsuse põhjal temperatuuri kasvu hindamine annab põhjust eeldada mõnekraadilist gaasi temperatuuri kasvu [24]. Samas, spektritest määratud rotatsioonitemperatuurid osutasid paarikümnekraadilisele kasvule. Seetõttu hindame temperatuuri määramatuseks ligikaudu 20 K, ehk u. 6.6%. Kokkuvõtvalt on taandatult elektriväljatugevuse määramatuseks hinnanguliselt 7% rõhkudel üle 10 torri ning 12% rõhkudel alla 10 torri.

5 Andmetöötlus

5.1 Spektraalribade intensiivsuste määramine

Eksperimentaalselt registreeritud spektriribade intensiivsuse leidmiseks tuleb arvutada vastava riba mähisjoon. Selleks valime esmalt lainepikkuste vahemiku, kus riba lähendada. Näiteks SPS(0 – 0) korral valime vahemikuks 334.2–338.5 nm (joonis 5.1).

Vastavalt peatükis 2.5.1 kirjeldatule, leiame rotatsioonitermid N_2 molekuli ja iooni jaoks ning arvutame vastavad lainepikkused. Seisundite asustatuse leidmiseks kasutame Boltzmanni jaotust, kusjuures korrutame igale rotatsiooniseisundile vastava jaotuse läbi kordajaga, mis tagab, et kõigi asustatuste summa on võrdne ühega (normeering).



Joonis 5.1. Lämmastiku teise positiivi vibratsioon-ülemineku 0-0 katsest määratud spektririba.

Kasutatava spektromeetri lahutusvõime

$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 5000$ ning aparaatfunktsioon on ligikaudu Gaussi funktsioon, poollaiusega $2LF$, kus $LF = \frac{\lambda_0}{5000}$.

$$A_f(\lambda, \lambda_0) = \exp \left[- \left(\frac{|\lambda - \lambda_0|}{LF(\lambda_0)} \right)^2 \right]. \quad (5.1)$$

Spektraalriba iseloomustab sel juhul sidum

$$\Phi(\lambda_0) = \int_{-\infty}^{\infty} A_f(\lambda, \lambda_0) \cdot S_\lambda(\lambda) d\lambda, \quad (5.2)$$

kus S_λ on spektriribasid kirjeldav funktsioon. Võime antud sidumi arvutada kujul

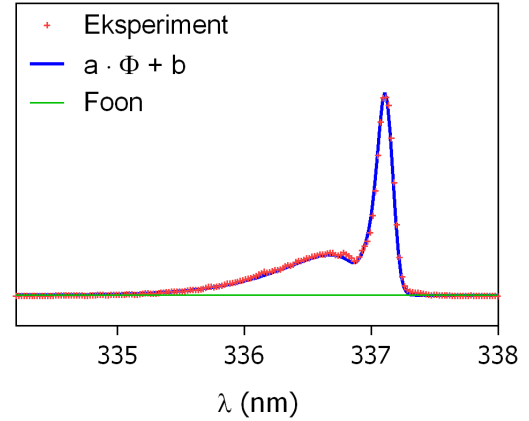
$$\Phi(v_1, v_2) = \sum_J A_f(\lambda_T, \lambda_0) \cdot \Phi_T(v_1, v_2), \quad (5.3)$$

kus T tähistab kõikvõimalikke rotatsiooniterme ning Φ_T termidele vastavaid seisundi hõiveid (suhtelisi intensiivsuseid).

Järgmisena leiame kordajad $a \cdot \Phi(v_1, v_2) + b$, mille korral kattuks arvutatud mähisjoon võimalikult hästi katsepunktidega. Kordaja a seab paika sidumi kõrguse ning b määrab spektririba taustafooni. SPS(0 – 0) korral on tulemus toodud joonisel 5.2. Leides nüüd taas

sidumi arvulise väärtuse meile huvipakkuvas lainepikkuste vahemikus, on see võrdne katsest määratud spektririba intensiivsusega.

Vea hinnanguks arvutame ruutjuure katsepunktide hälvete ruutude integraalist üle katsepunktide vahemiku.



Joonis 5.2. Katsepunkte läbiv sidum, mis iseloomustab spektririba intensiivsust. $T = 330\text{K}$.

5.2 Intensiivsuse arvutamine teoreetilise mudeli põhjal

Elektronidega ergastamise kiiruskonstantide määramiseks on kõigepealt vaja leida energianivoode elektronlöögiga ergastamise ristlõikeid $\sigma(E)$. Need arvutatakse valemite abil, mis N_2 molekuli SPS süsteemi jaoks avaldub kujul

$$\sigma(E) = f_2(E, a_1, a_2, a_3, a_4) + f_2(E, a_5, a_6, a_7, a_8), \quad (5.4)$$

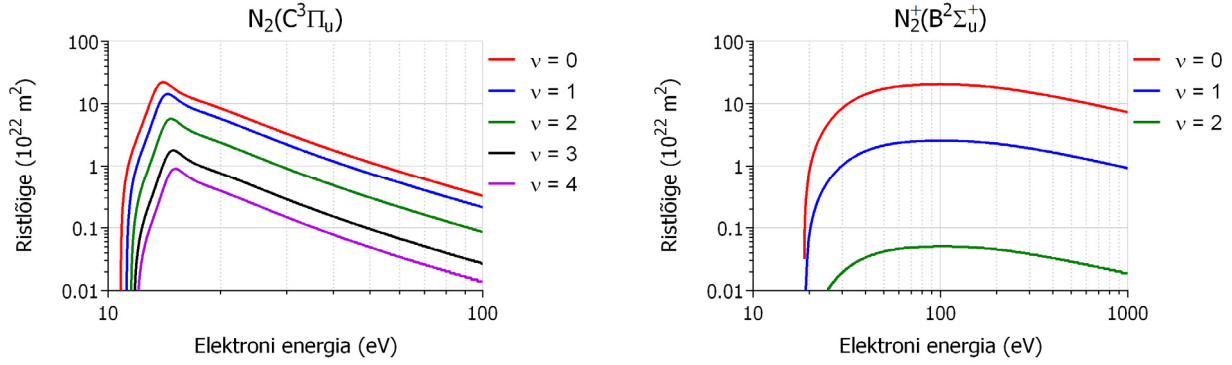
$$f_2(E, c_1, c_2, c_3, c_4) = \frac{f_1(E, c_1, c_2)}{1 + \left(\frac{x}{c_3}\right)^{c_2+c_3}}, \quad (5.5)$$

$$f_1(E, c_1, c_2) = 10^{-16} \text{cm}^2 c_1 \left(\frac{E}{1.361 \cdot 10^{-2}} \right)^{c_2}. \quad (5.6)$$

Kõik vajaminevad konstandid on toodud töös [25]. Iooni jaoks on ergastusristlõiked leitavad analüütilisest valemist

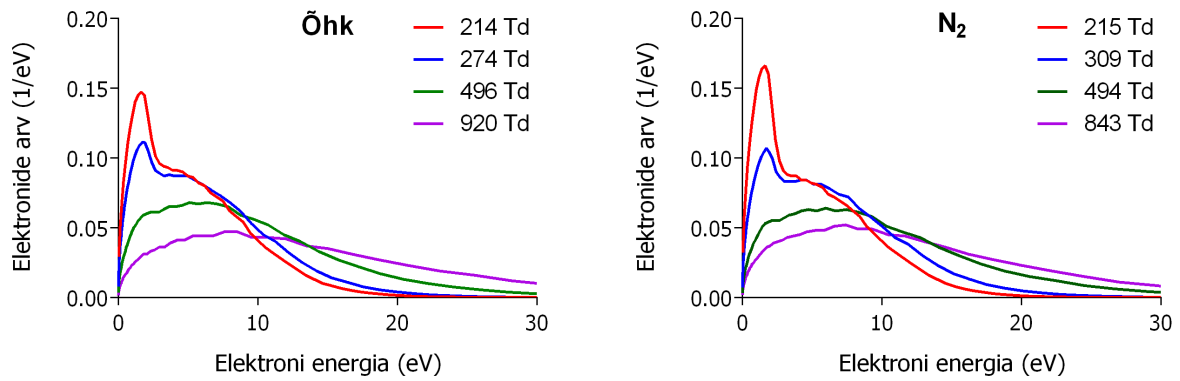
$$\frac{\sigma}{4\pi a_0^2} = f \frac{Ry}{E_{1,2}} \frac{Ry}{E} \left[\frac{C_0}{C_7} \left(\frac{1}{X_2} - \frac{1}{X_3} \right) + \sum_{m=1}^4 \frac{C_m}{C_7} (X - 1) \exp(-mC_8 X) + \frac{C_5}{C_7} + \frac{C_6}{C_7} \frac{1}{X} + \ln(X) \right], \quad (5.7)$$

kus kõik kasutatud konstandid on toodud töös [26]. Taoliselt arvutatud ristlõiked on esitatud joonisel 5.3.



Joonis 5.3. Tabata *et al* [25] ja Shemansky *et al* [26] valemite põhjal arvutatud ergastusristlõiked lämmastiku molekuli jaiooni jaoks.

Seejärel tuleb leida konkreetsetele taandatud elektrivälja tugevuste väärtustele vastavad elektronide jaotusfunktsioonid. Need leitakse Bolsig+ programmi abil, mis lahendab Boltzmanni kineetilise võrrandi (joonis 5.4).



Joonis 5.4. Elektronide energia jaotusfunktsioonid õhu ja lämmastiku korral.

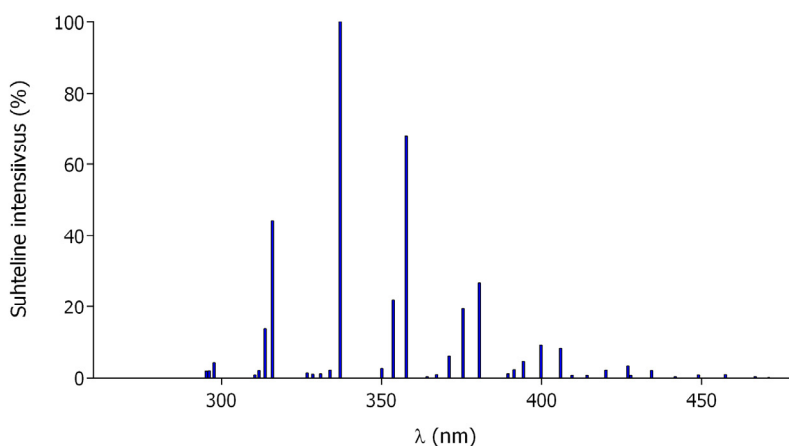
Teades ergastamise ristlõikeid $\sigma(E)$ ja EEDF-i $f(E)$, saame leida elektronergastuse kiiruskonstandi valemist 2.5, kus $k(E) = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{m_e}} f(E) \sqrt{E} \sigma(E) dE$.

Seisundite hõive määramiseks võtame arvesse seisundi lämmastiku ja hapniku molekulidega põrgetel kustutamist iseloomustavaid tegureid, seisundite kiirguslikku eluiga ning kaskaadprotsesside kiiruskonstante. Vastavad konstandid on leitavad näiteks töös [27]. Moodustame peatükis 2.6 kirjeldatud viisil seisundi v asustatust iseloomustava võrrandi, mis lämmastiku teise positiivse süsteemi $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ korral tuleb

$$\frac{dN_2(C, v)}{dt} = n_e \sum_j k_{v,j} N_2(X, j) - N_2(C, v) (k_v^Q M + A_v) + \sum_w k_{w,v} C_w M, \quad (5.8)$$

ning lahendame selle statsionaarsel juhul. Siin $k_{v,j}$ on elektronpõrkel ergastuse $N_2(X, j) + e \rightarrow N_2(C, v)$ kiiruskonstant, k_v^Q iseloomustab kustutusprotsesse põrgetel põhiseisundis gaasi molekulidega, A_v on kiirgusliku ülemineku tõenäosus ning $k_{w,v}$ on vonkeülemineku (ehk kaskaad) $N_2(C, w) \rightarrow N_2(C, v)$ kiiruskonstant. M on kas N_2 või O_2 põhiseisundis molekul, kus $M = \sum_j M(X, j)$ ehk me eeldame, et siin ei ole tähtis, millise põhiseisundi vonkenivooga tegemist on. Antud mudeli juures arvestame kaskaadi $N_2(C, v = 0 - 4)$ juures. Iooni $N_2(B)$ korral eeldame, et kaskaadefektide mõju puudub. Üleminekud ergastatud seisunditest erinevatele vibratsioonivooodele on määratud seisundite hargnemisega (ingl. kl. *branching*) [28], seega leiame spektririba intensiivsuse, korrutades arvutatud vibratsioonivoo asustatuse vastava hargnemise kordajaga. Näide arvutatud spektrist õhu jaoks on joonisel 5.5.

Mudeli koostamisel on tehtud mitmeid lihtsustusi: eeldame, et ergastamine toimub vaid põhiseisundist $N_2(X, v = 0)$ elektronlöögiga ja kõrgemad vibrasioontasemed olulist rolli ei mängi ning et $N_2(A)$ -seisundi tähtsus ergastamisel on väike.



Joonis 5.5. Tingimustel 75 torri ja 504 Td arvutatud kiirgusspekter õhu jaoks

Samuti võib jätta arvestamata kaod seintele või gaasivooga. Põrgetel toimuvate kadude seisukohast eeldame, et ei ole oluline, millised uued seisundid tekivad (välja arvatud kaskaadüleminekute korral). Samuti eeldame, et elektronide kontsentratsioon on väike ning elektronpõrked ei mõjuta $N_2(C)$ vibratsiooniseisundite omavahelist jaotust.

6 Tulemused

6.1 Põrkekustutustegurite võrdlemine

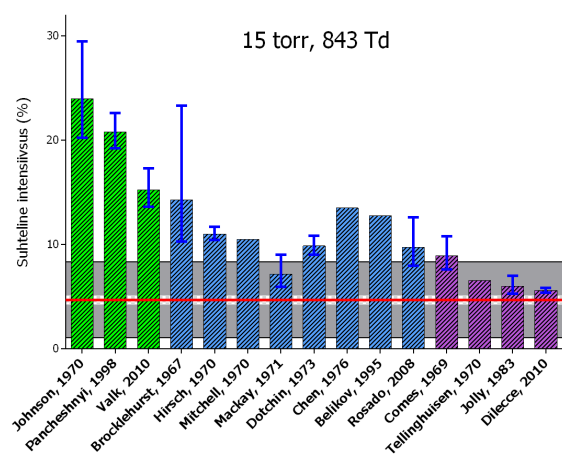
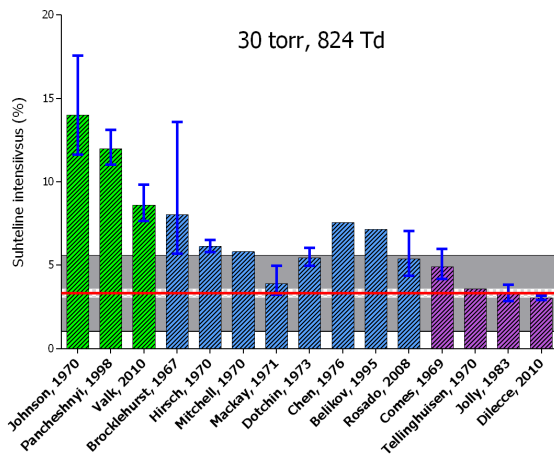
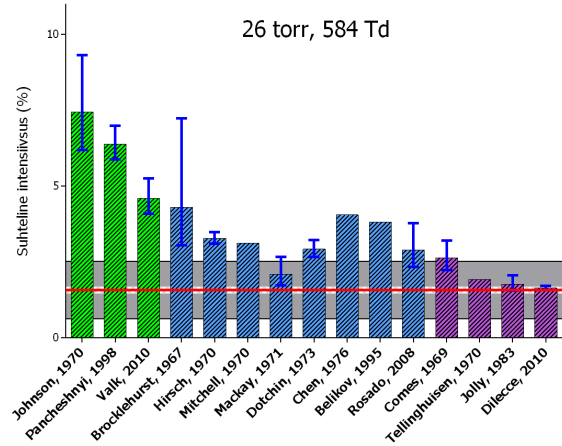
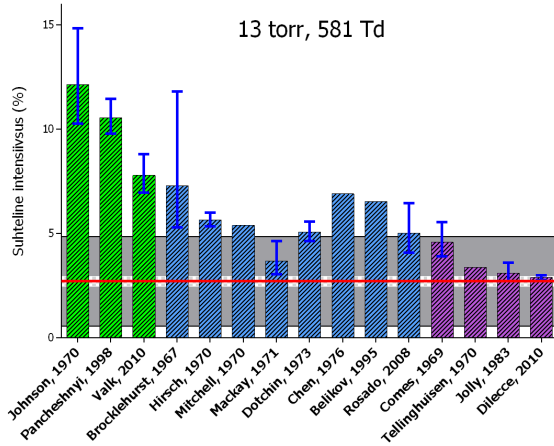
Peatükis 6.2 kirjeldatud viisil spektriribade teoreetiliste intensiivsuste määramiseks tuleb teada ergastatud seisundi kustutamist määravaid põrkekustutustegureid. Lämmastiku iooni $N_2^+(B, v=0)$ seisundi korral on erinevates töödes leitud väärtused väga erinevad (lämmastikuga kustutamisel kuni 5 kordne erinevus ning hapnikuga kustutamisel kuni 2 kordne erinevus).

Uurime, kuidas ühtib ühe või teise kustutusteguri korral mudeliga arvutatud iooni $N_2^+(B) (0-0)$ ülemineku kiirguse intensiivsus eksperimendis määratuga. Joonisel 5.1 on toodud valitud katsetingimustel eksperimentaalselt määratud suhtelised intensiivsused koos mudeliga arvutatud suhteliste intensiivsustega, kus on kasutatud erinevates töödes esitatud lämmastiku molekuliga põrkekustutustegureid. Tegu on suhteliste intensiivsustega, kus 100% vastab spektri tugevaimale ribale ehk SPS(0-0). Punane joon tähistab eksperimendi tulemust. Tume-halliga on tähistatud laiema statistilise vea piirkond ning valge ala on kitsa vea piirkond (jagatud ruutjuurega katsepunktide arvust).

Erinevate tööde tulemused on grupeeritud vastavalt väärtuse leidmise viisile. Grupisiselt on jaotused kronoloogilised. Peamised erinevused eri autorite tulemuste juures on seotud seisundi ergastatismehhanismiga. Esimeses (rohelistes) rühmas toimuvad ergastused gaaslahenduses. Teises rühmas (sinine) on ergastamisel kasutatud osakeste (alfaosakesed, elektronid, prootonid) kiiri või röntgenkiirgust ning kolmandas rühmas (lilla) on tegemist selektiivse ergastusega, kus on võimalik ergastada konkreetsed võnkenivood väga lühiajaliselt (see välistab võimaliku kaskaadprotsesside mõju ja ergastusprotsesside jätkumise kustutusprotsesside jooksul). Tabelis 6.1 on erinevate autorite poolt leitud lämmastiku iooni $N_2^+(B, v=0)$ seisundi lämmastiku molekuliga kustutamist iseloomustavate tegurite väärtused.

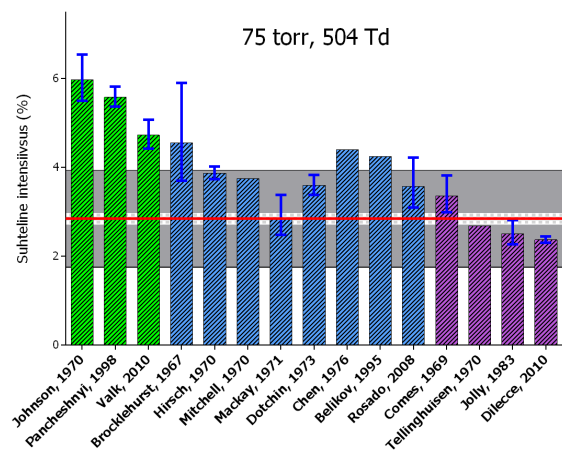
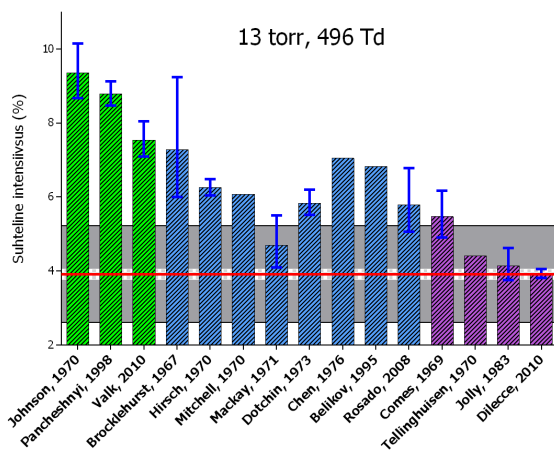
Autor	$k_Q \left(10^{-10} \frac{cm^3}{s} \right)$
Johnson	1.77
Pancheshnyi	2.1 ± 0.2
Valk	3.0 ± 0.4
Brocklehurst	3.23 ± 1.4
Hirsch	4.3 ± 0.27
Mitchell	4.53
Mackay	6.85 ± 1.5
Dotchin	4.85 ± 0.48
Chen	3.44
Belikov	3.66
Rosado	4.91 ± 1.2
Comes	5.4 ± 1.0
Tellinghuisen	7.5
Jolly	8.2 ± 1.2
Dilecce	8.84 ± 0.37

Tabel 6.1. Erinevates töödes leitud iooni $N_2^+(B, v=0)$ seisundi N_2 molekuliga põrkekustutustegurid.

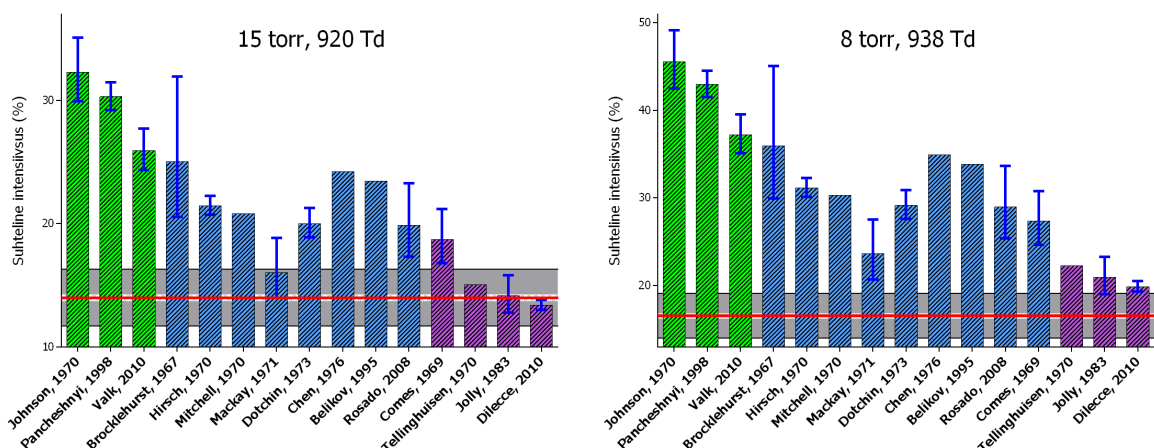


Joonis 6.1. Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi lämmastikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimentidiga. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud puhtas lämmastikus mitmetel erinevatel katsetingimustel.

Toome samad sõltuvused ka õhu korral, kus mängib rolli ka kustutamine hapniku molekuliga.



Joonis 6.2. Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi lämmastikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimentidiga. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud sünteetilises õhus mitmetel erinevatel katsetingimustel.



Joonis 6.3. Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi lämmastikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimentidega. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud sünteetilises õhus mitmel erinevatel katsetingimustel.

Võrdlusest paistab, et lämmastiku molekuliga kustutamise korral saab parima kooskõla eksperimendi ja mudeli vahel Dilecce *et al* töös [29] LIF (ingl. kl. *laser induced fluorescence*) abil leitud kustutusteguriga. Seega võib järeldada, et $N_2^+(B)$ seisundi N_2 molekuliga kustutamise teguri väärtus klapi kõige paremini väärtuse $(8.84 \pm 0.37) \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ korral. Hea kooskõla mudeli ja eksperimendi vahel saab ka siis, kui kasutada teisi selektiivse ergastuse meetodiga määratud kustutusteguri väärtuseid (v.a. Comes *et al* töös leitud tegur).

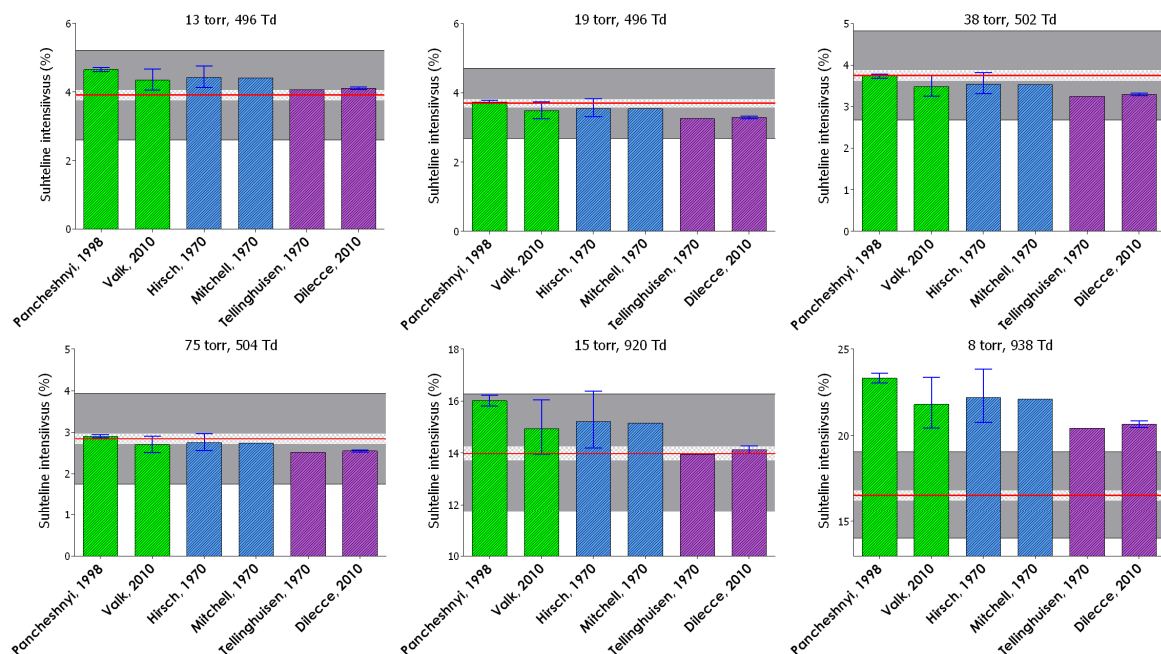
Samas, kui puhtas lämmastikus on antud kustutusteguri korral mudel eksperimentidega heas kooskõlas, siis hapniku lisamisel on mõnel juhul kattumine kehvem. Seega tasub eraldi uurida iooni B-seisundi kustutamist hapniku molekuliga. Erinevates töödes esitatud hapniku molekuliga kustutustegurite kasutamisel leitud teoreetilise intensiivsuse võrdlus eksperimentaalse intensiivsusega on joonisel 6.3.

Kuna hapniku osakaal õhus on vaid ligikaudu 20%, siis on ka hapniku kustutustegurite varieerimise mõju väiksem. Samuti on vastavate kustutustegurite erinevus väiksem. Lisame ka hapniku molekuliga kustutamist iseloomustavate tegurite väärtused (tabel 6.2). Erinevate

kordajatega arvatud intensiivsused varieeruvad paraku katse määramatust arvestades vähe, mis teeb keerukaks järelduste tegemise. Mitmel juhul langevad teooria ning eksperiment üsna hästi kokku Pancheshnyi [30] kustutusteguriga, mis on ligikaudu kaks korda väiksema väärtusega kui Dilecce [29] poolt leitu. Kokkuvõtvalt ilmneb, et eksperimendi tulemused on erinevate hapniku kustutusteguri väärtuste sobivuse hindamiseks ebapiisava täpsusega ning probleemi

Autor	$k_Q \left(10^{-10} \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$
Pancheshnyi	5.1 ± 0.5
Valk	8.0 ± 3.0
Hirsch	7.2 ± 3.0
Mitchell	7.36
Tellinghuisen	11
Dilecce	10.45 ± 0.45

Tabel 6.2. Erinevates töödes leitud iooni $N_2^+(B, v=0)$ seisundi O_2 molekuliga põrkekustutustegurid.



Joonis 6.4. Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi hapnikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimentidega. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud sünteetilises õhus mitmel erinevatel katsetingimustel.

tuleb tulevikus täiendavalt uurida. Erinevates töödes varieeruvad arvestataval määral ka $N_2(C)$ seisundi $v = 3,4$ kustutustegurid, mille kontrollimine eeldab samuti spektri registreerimist mõnevõrra suurema signaal-müra suhtega, kuna nendelt seisunditelt lähtuv kiirgus on suhteliselt nõrk.

Lisades 2 ja 3 on toodud joonistega 6.1–6.3 analoogsed graafikud, kus võrreldakse erinevate pörkekustutustegurite korral eksperimenti ja mudeli kokkulangevust, kuid arvutustes on jäetud arvestamata kaskaadmehhanismid. See annab võimaluse hinnata kaskaadprotsesside tähtsust. Graafikute võrdlemisel on ilmne, et kaskaadide arvestamisel on kokkulangemine kõikidel katsetingimustel parem, kuid võrreldes lämmastiku ja hapniku kustutusteguritega on mõju väiksem.

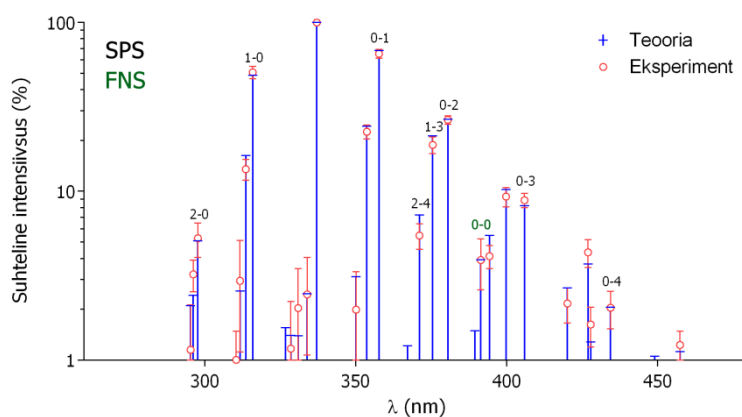
Kuna Dilecce [29] N_2 iooni hapnikuga kustutamise kordaja kasutamine mudelis annab parima kooskõla meie eksperimentaalsete tulemustega, siis kasutame edaspidistes arvutustes tema määratud hapniku kustutustegurit väärtusega $(10.45 \pm 0.45) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

6.2 Eksperimentaalse ja teoreetilise spektri võrdlus

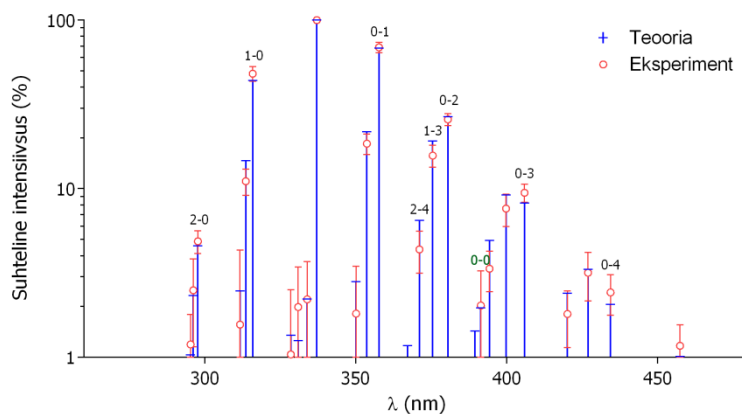
Arvestades, et Dilecce poolt leitud lämmastiku $N_2^+(B)$ seisundi kustutustegurid võimaldavad küllalt head kooskõla eksperimendi ja teooria vahel, arvutame teoreetilised kiirgusspektrid kasutades Dilecce poolt soovitatud kustutustegureid. Võrdleme, kui hästi langevad kokku teoreetiliselt ja katseliselt leitud spektrid.

Joonisel 6.5 on toodud peatükis 5.2 kirjeldatud mudeli põhjal arvutatud ning samadel tingimustel katseliselt registreeritud spektriribade intensiivsused õhus (logaritmilises skaalas, et oleks näha nõrgemaid jooni). Mudelis arvestati ka kaskaadprotsesse. Joonisel 6.6 on toodud sama ka lämmastikus. Jooniselt on näha, et suurima intensiivsusega ribadel, mis vastavad SPS süsteemi üleminekutele ($1-0$), ($2-0$), ($0-1$), ($0-2$) ja ($0-3$) on üsna hea kokkulangevus. Samuti langevad üsna täpselt kokku ka FNS($0-0$) spektraalribad. Kuigi erinevused

katse ja teooria vahel varieeruvad teatud piirides üle kõigi registreeritud ja arvutatud spektrite, on üldine kokkulangevus vägagi hea ja kinnitab kasutatud mudeli sobivust. Juhul, kui kaskaadprotsesse mudelis arvesse ei võetud, oli kokkulangevus mõnevõrra kehvem.



Joonis 6.5. Teoreetiliste ja katset määratud spektriribade intensiivsuste võrdlus. Ribad on leitud rõhul 12.5 torri ja taandatud väljatugevusel 496 Td õhus.

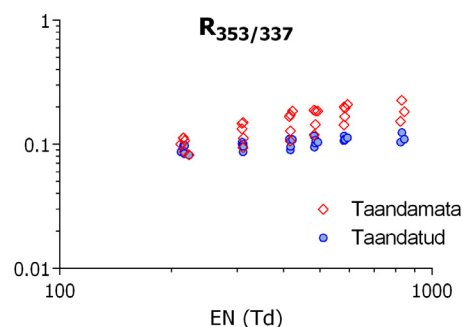


Joonis 6.6. Teoreetiliste ja katset määratud spektriribade intensiivsuste võrdlus. Ribad on leitud rõhul 12.5 torri ja taandatud väljatugevusel 487 Td lämmastikus.

6.3 Spektraalribade intensiivsuste suhted sõltuvana taandatud elektrivälja tugevusest

Eksperimendist saadud tulemuste ja mudeli põhjal arvutatud tulemuste võrdlemise hõlbustamiseks erinevatel taandatud elektrivälja tugevustel ja rõhkudel võib esitada taandatud intensiivsuste suhted funktsioonina taandatud elektriväljast. Joonisel 6.7 on toodud ribade

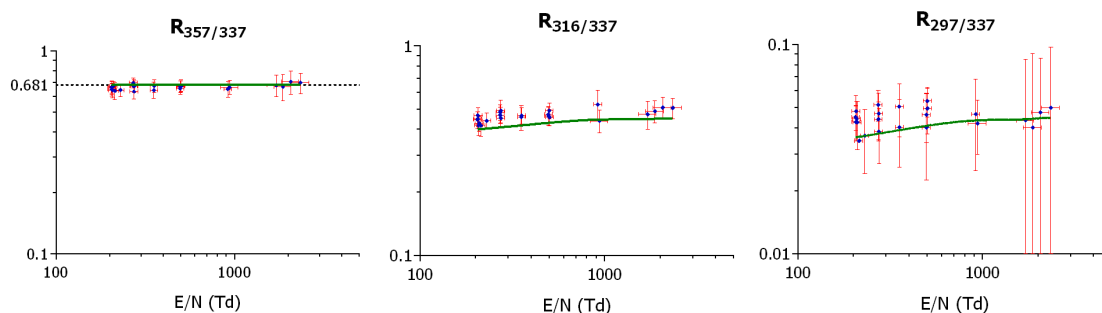
SPS(1 – 2) ($\lambda = 353.7$ nm) ja SPS(0 – 0) ($\lambda = 337.1$ nm) intensiivsuste eksperimentaalselt leitud suhe sõltuvana taandatud elektrivälja tugevusest. Tähistame antud suhet $R_{353/337}$. Lämmastiku molekulide korral on vastavate seisundite pörkelist kustutamist iseloomustavate pörkekustutustegurite suhe $k_{N_2(394/337)} = 3.5$ ehk rõhu kasvades kustutatakse $C^3\Pi_{u,v=2}$ seisundit efektiivsemalt kui $C^3\Pi_{u,v=0}$ seisundit. Et intensiivsuste suhteid



Joonis 6.7. SPS süsteemi (1-2) ja (0-0) spektriribade intensiivsuste suhe enne ja pärast katsepunktide taandamist võrdsetele rõhu väärtustele. Lämmastik.

erinevatel rõhkudel võrrelda, tuleb need taandada samadele tingimustele, vastavalt valemile 2.47. Joonisel on punasega tähistatud eri rõhkudel leitud katsepunktid ning sinisega katsepunktid pärast võrdsetele rõhkudele taandamist.

Illustreerimaks erinevate ribade suhete korral tundlikkust taandatud elektrivälja tugevusele, on joonisel 6.8 esitatud kolme erineva spektririba intensiivsused suhteliselt SPS(0 – 0) riba intensiivsusega. Graafikutel on kujutatud normaalrõhule taandatud katsepunkte koos mudeli põhjal arvutatud lähendusega (roheline joon).



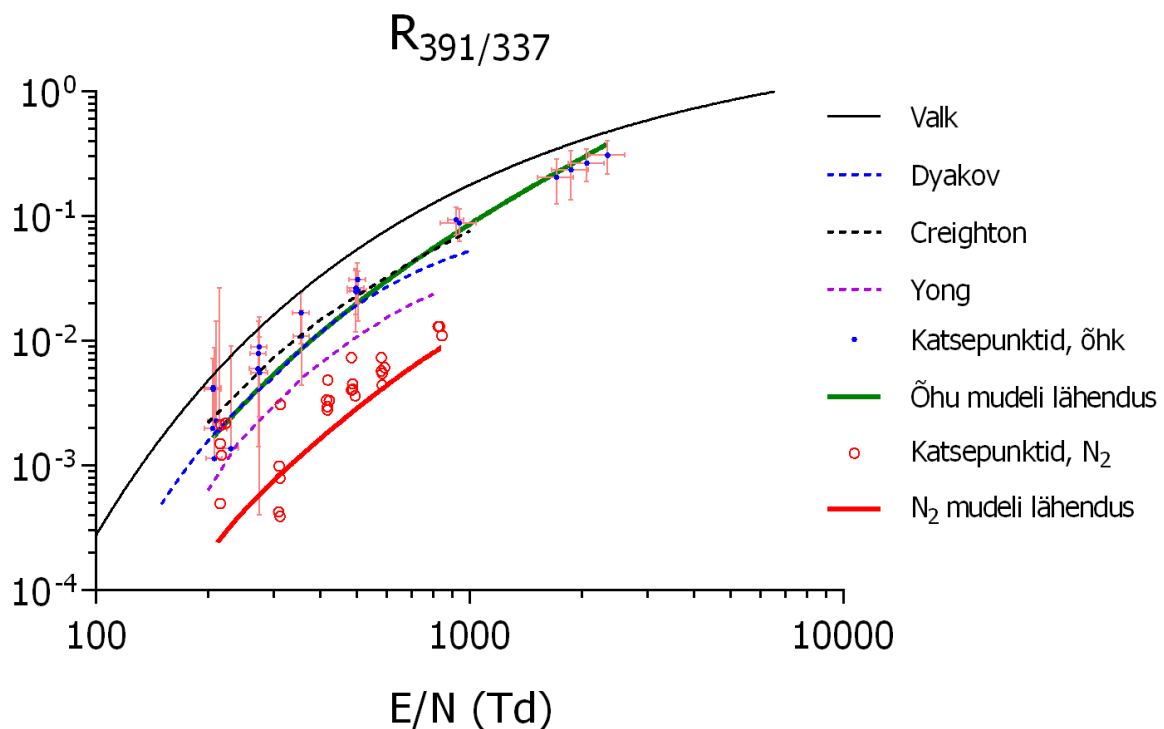
Joonis 6.8. Taandatud spektraalribade suhted sõltuvalt taandatud elektriväljatugevusest. Roheline joon kujutab mudeliga arvutatud punktide lähendusjoont.

$R_{357/337}$ korral on kummagi riba ergastatud seisundiks $N_2(C)_{v=0}$ ehk neile vastab sama ergastuse ristlõige ning ka kustutustegurid on samad. Spektraalribade suhe on seega määratud

vaid hargnemisteguritega, mille kordajate suhe peab vastavalt kirjandusele [28] olema 0.681. Eksperimentaalselt määratud intensiivsuste suhe on selle suurusega väga heas kooskõlas. Samuti on hea kooskõla teooria ja eksperimendi vahel 380 nm spektraalriba korral, mis samuti lähtub $N_2(C, v = 0)$ seisundist. See tulemus kinnitab eksperimentaalselt määratud intensiivsuste korrektsust antud lainepikkustel. $R_{316/337}$ korral on täheldatav selge (kuigi nõrk) sõltuvus taandatud väljatugevusest. $\lambda = 316$ nm riba ergastatud seisund on $N_2(C)_{v=1}$, millele vastab $v = 0$ seisundist mõnevõrra erinev ergastusristlõige. Samal põhjusel on veelgi tugevam sõltuvus riba $N_2(C)_{v=2}$, $\lambda = 297$ nm korral.

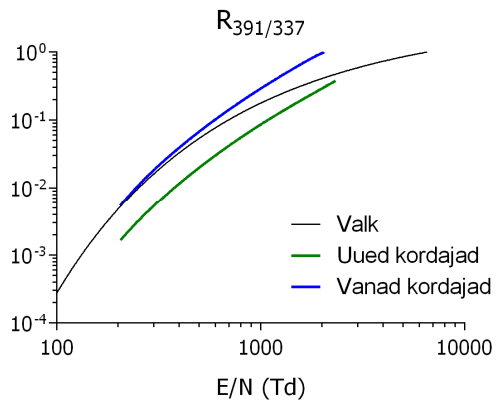
Ilmselt sobib ribade suhte põhjal taandatud väljatugevuse määramiseks kõige paremini suhe, mille korral esineb tugev sõltuvus. Seetõttu on varasemates eksperimentides uuritud enamasti suhet $R_{391/337}$, kus lainepikkusega 391 nm kiirgus on pärit FNS(0 – 0) üleminekust.

Joonisel 6.9 on toodud $R_{391/337}$ sõltuvus taandatud elektrivälja tugevusest õhus. Lisaks käesolevas töös leitud katsepunktidele ja mudeli põhjal arvutatud punktide lähendusele on lisatud ka varasemate tööde tulemused. Samuti on graafikule kantud vastavad sõltuvused lämmastiku korral. $N_2(C)_{v=0}$ seisundi kustutamine on hapnikuga ligi 30 korda efektiivsem kui lämmastikuga, mistõttu on õhus $R_{391/337}$ suhe suurema väärtusega kui lämmastikus.



Joonis 6.9. Lämmastiku FNS(0-0) ja SPS(0-0) kiirguse intensiivsuste suhe sõltuvalt taandatud elektrivälja tugevusest.

Huvitav on seejuures, et töös [23, Valk] on tulemuste saamiseks kasutatud käesoleva tööga sama katseseadet. Rõhkude taandamisel on aga kasutatud kustutustegureid, mille leidmisel kaskaadprotsesse ei arvestatud. Kui kasutada mudelarvutuste juures samasid



Joonis 6.10. FNS(0-0) ja SPS(0-0) suhe varasemalt kasutatud kustutusteguritega ning käesolevas töös täpsemaks hinnatud väärtustega.

kustutustegureid, siis on teoreetiline arvutus lähedasem töös [23] leituga (joonis 6.10).

Spektraalribade suhted SPS(0 – 0) ribaga sõltuvalt taandatud elektrivälja tugevusest määrasime kõigi lämmastiku tugevaimate spektriribade jaoks (kokku 13 joont) nii lämmastikus kui õhus. Vastavate sõltuvuste lähendusfunktsioonid ning iseloomustavad graafikud on toodud lisades 4–6 .

7 Edasised uurimised

Täiendavalt on vaja kontrollkatseid läbi viia laiemas taandatud elektriväljade ja rõhkude vahemikus. See võimaldaks pörkekustutustegurite mõju täpsemat võrdlemist konstantsel taandatud elektrivälja tugevustel.

Käesolevas töös esitatud tulemused on leitud ühe konkreetse poolläbipaistva katoodi korral kus katood oli valmistatud alumiiniumist. Alumiiniumelektroodi korral on täheldatud algelektronide arvu varieerumist sõltuvalt sellest kas pinget kasvatatakse või vähendatakse. Üks võimalik põhjus on elektronide emissiooni muutus seoses õhukese alumiiniumoksiidi kihi kasvu või vähenemisega. Kuigi katoodist lähtuv algelektronide hulk ei tohiks konstantsel taandatud elektrivälja tugevusel erinevate protsesside osakaalu mõjutada on siiski mõistlik läbi viia kontrollkatsed teise katoodimaterjaliga. Üheks võimalikuks materjaliks on kuld, mille korral oksiidikihti ei teki.

Kokkuvõte

Taandatud elektrivälja tugevus omab olulist mõju gaaslahenduse omadustele ja selle suuruse määramine lahenduses tekkiva kiirguse abil omab suurt praktilist tähtsust. Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida, kuidas sõltub molekulaarse lämmastiku kiirgusspekter taandatud elektrivälja tugevusest. Ainsas varasemas sedalaadi eksperimentaalses töös määrati taandatud elektrivälja tugevuse mõju kolme spektraalriba $N_2(C, 0-0)$, $N_2(C, 1-4)$ ja $N_2^+(B, 0-0)$ intensiivsustele. Nimetatud töös leitud intensiivsuste suhted erinesid teoreetiliste arvutuste abil saadud intensiivsuste suhetest. Peamiseks erinevuse põhjuseks on peetud arvestatavaid lahknemisi erinevates töödes leitud lämmastiku ergastatud seisundite pörkekustutustegurite väärtustes, kusjuures eriti suur on see lahknemine iooni $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$ seisundi jaoks. Gaaslahenduslaboris välja töötatud unikaalse katseseadme abil oli võimalik registreerida spektrid valitud väljatugevuse väärtustel ning seeläbi sai võrrelda erinevate kustutustegurite korral mudeliga arvutatud ning katses registreeritud kiirgusspektrit.

Arvutatud kiirgusspekter saadi kasutades mudelit, mis eeldab, et ergastamine toimub vaid elektronpörgetel ning ergastatud seisundi populatsioon väheneb kiirguslikult või pörgetel gaasimolekulidega. Lämmastiku $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ võnkenivoode korral arvestasime arvutustes ka kaskaadide mõju.

Töö olulisima tulemusena osutus, et sobivalt valitud kustutustegurite ning Boltzmanni kineetilise võrrandi lahendamise abil arvutatud elektronide energia jaotusfunktsioonide korral kirjeldab töös kasutatud mudel spektriribade intensiivsuseid väga heas lähenduses.

Erinevate iooni $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$ kustutustegurite korral mudeli ja eksperimendi kokkulangemise võrdlus näitas, et pörgetel lämmastiku molekulidega tagab üleüldiselt parima kokkulangevuse kustutusteguri väärtus $(8.84 \pm 0.37) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Dilecce). Nii $N_2^+(B\ ^2\Sigma_u^+)$ hapniku molekulidega kustutamise kustutustegur kui ka $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ seisundi kõrgemate võnkenivoode kustutustegurid varieeruvad erinevates töödes samuti teatud määral, kuid nende suuruste sobivuse hindamiseks ei ole taoline eksperiment piisavalt tundlik. Seetõttu kasutati edasistes mudelarvutustes samuti Dilecce poolt pakutud väärtusi.

Samuti võimaldas antud katse hinnata lahenduses toimuvate kaskaadmehhanismide mõju. Kaskaadmehhanisme arvestav mudel annab eksperimendiga parema kooskõla, kuid selle täiendava mehhanismi arvestamine omab võrreldes kustutustegurite väärtuse valikuga väiksemat mõju.

Lisaks põrkekustutustegurite sobivuse kontrollimisele, uurisime erinevate spektraalribade intensiivsuste korral suhet $SPS(0 - 0)$ spektraalriba intensiivsusega sõltuvalt taandatud elektrivälja tugevuse väärtusest, kuna antud meetodit rakendatakse tihti taandatud väljatugevuse hindamiseks. Tõime nii eksperimentaalselt määratud kui mudeliga arvutatud joonte suhted ning leidsime lähendusvalemid kõigi juhtude jaoks nii puhtas lämmastikus kui sünteetilisest õhus.

THE EMISSION SPECTRUM OF MOLECULAR NITROGEN AS A FUNCTION OF THE REDUCED ELECTRIC FIELD

Erik Levoll

Summary

The objective of this study was to examine how the emission spectrum of molecular nitrogen depends on the applied reduced electric field. In the only previous experimental study devoted to this topic, the intensity ratios of the three nitrogen bands $N_2(C, 0 - 0)$, $N_2(C, 1 - 4)$ and $N_2^+(B, 0 - 0)$ were determined as a function of the reduced electric field. There were considerable inconsistencies between the experimentally determined intensity ratios and the ratios obtained by theoretical calculations. The main reason for this is presumably the notable discrepancy in the values of collisional quenching rate constant for the excited nitrogen ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0)$ state. Using a unique experimental setup enabled the author to measure the nitrogen spectra at fixed values of reduced electric field strength and to compare the results with synthetic spectra calculated using a simple model with rate constants from various studies.

The model assumed electronic collisions to be the only excitation mechanism while the excited states were depopulated by either radiative transitions or via quenching with gas molecules. For the vibrational states of $N_2(C\ ^3\Pi_u)$, cascading effects were also considered.

A significant result of this study is the realization that with suitable quenching rate constants and electron energy distribution functions, one can apply a simple model like the one described in the present study to describe spectral band intensities with good accuracy.

Comparing experimental band intensities with the calculated values using various rate constants revealed that the rate constant for collisional quenching of $N_2^+(B)$ with nitrogen molecules that provides overall best results is $(8.84 \pm 0.37) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Dilecce). Although the collisional quenching constant of the given state by oxygen molecules also varies among studies, the current experimental setup is not sensitive enough to establish which constant correlates best with experimental results. Same can be said for the higher vibrational levels of the excited $N_2(C\ ^3\Pi_u)$ state ($v = 3, 4$), which exhibit relatively weak emission and need to be investigated using a more sensitive apparatus.

This setup also allowed for the determination of the importance of cascading mechanisms within the used discharge. The comparison of experimental and modelled band intensities with and without cascading effects revealed that the processes are relevant and from the perspective of an accurate model definitely need to be considered. However, compared to the influence of variations in the quenching rate constants, cascading mechanisms are much less significant.

In addition to the comparison of quenching rate constants, line intensity ratios were calculated for most of the strongest bands in the nitrogen spectrum in relation to the reduced electric field, since this method is widely used for an estimation of field strength. Results were obtained for both the experimental and the calculated ratios. Empirical functions for the modelled ratios were presented for both nitrogen and synthetic air.

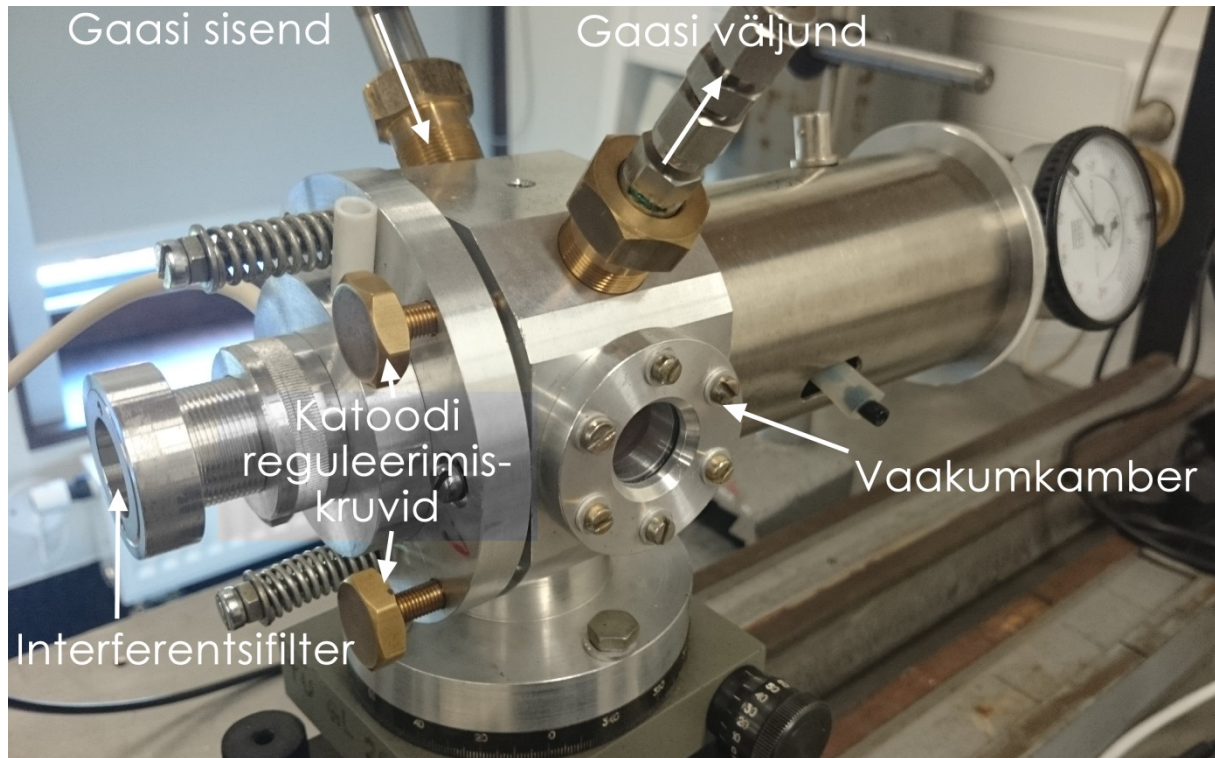
Kasutatud kirjandus

- [1]. Y. Itikawa, „Cross Sections for Electron Collisions with Nitrogen Molecules,“ Institute of Space and Astronautical Science, published online (2005).
- [2]. J. A. Bittencourt, „Fundamentals of Plasma Physics,“ Springer-Verlag, New York (2004).
- [3]. Y. I. Davydov, „On the first Townsend coefficient at high electric field,“ Joint Institute for Nuclear Research, Russia (2006).
- [4]. L. K. Warne, R. E. Jorgenson, S. D. Nicolaysen, „Ionization Coefficient Approach to Modeling Breakdown in Nonuniform Geometries,“ Sandia Report, SAND2003-4078 (2003).
- [5]. Y. P. Raizer, „Gas Discharge Physics,“ Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [6]. D. J. DeBitetto, L. H. Fisher, „Townsend Ionization Coefficients and Uniform Field Breakdown in Hydrogen and Nitrogen at High Pressures,“ New York University, Physical Review vol. 104 nr. 5 (1956).
- [7]. X. Zhu, Y. Pu, „Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method,“ J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 403001.
- [8]. J. A. McLennan, „Introduction to Non-Equilibrium Statistical-Mechanics,“ Prentice Hall (1989).
- [9]. N. J. Behlman, „Electron Energy Distribution Measurements in the Plume Region of Low Current Hollow Cathode,“ Worcester Polytechnic Institute, M.Sc. Thesis (2009).
- [10]. S. M. Weng, Z. M. Sheng, M. Q. He, J. Zhang, P. A. Norreys, M. Sherlock, A. P. L. Robinson, „Plasma Currents and Electron Distribution Functions under a dc Electric Field of Arbitrary Strength,“ Physical Review Letters, PRL 100, 185001 (2008).
- [11]. R. D. Cowan, „The Theory of Atomic Structure and Spectra,“ University of California Press (1981).
- [12]. „Atomic and Molecular Spectroscopy,“ University of Michigan (2006)
- [13]. G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules,“ D. Van Nostrand Company (1950).
- [14]. R. N. Zare, E. O. Larsson, R. A. Berg, „Franck-Condon Factors for Electronic Band Systems of Molecular Nitrogen,“ Journal of Molecular Spectroscopy 15, 117-139 (1965).
- [15]. J. J. Camacho, J. M. L. Poyato, L. Diaz, M. Santos, „Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR CO₂ laser pulses,“ J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (2007 4573-4590).
- [16]. A. Lofthus, P. H. Krupenie, „The Spectrum of Molecular Nitrogen,“ Volume 93 of Journal of physical and chemical reference data (1977).
- [17]. S. B. Bayram, M. V. Freamat, „Vibrational spectra of N₂: An advanced undergraduate laboratory in atomic and molecular spectroscopy,“ Am. J. Phys. 80, 664 (2012).
- [18]. K. V. Kozlov, H. Wagner, R. Brandenburg, P. Michel, „Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure,“ J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3164-3176.

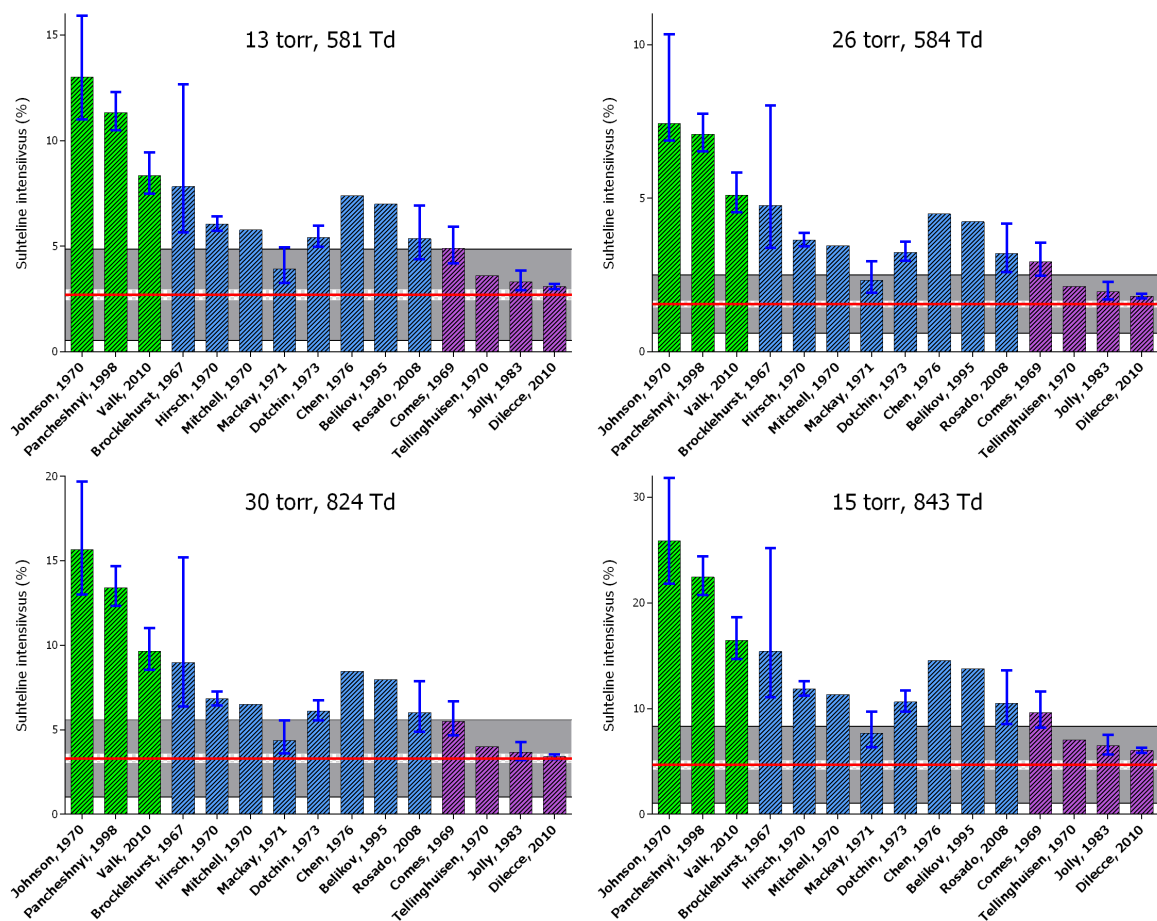
- [19]. L. G. Piper, „The excitation of $N_2(B^3\Pi_g, v=1-12)$ in the reaction between $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(X, v \geq 5)$,“ *The Journal of Chemical Physics* (1989) 91:864-873.
- [20]. H. Nassar, S. Pellerin, K. Musiol, O. Martinie, N. Pellerin, J-M. Cormier, „ N_2^+/N_2 ratio and temperature measurements based on the first negative N_2^+ and second positive N_2 overlapped molecular emission spectra,“ *J. Phys. D: Appl. Phys* 37 (2004) 1904-1916.
- [21]. Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, A. Gleizes, „Net emission coefficient of air thermal plasmas,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 2925-2934.
- [22]. I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov, „Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures,“ *Plasma Sources Sci. Technol.* 1 (1992) 207-220.
- [23]. F. Valk, „Elektrivälja tugevuse määramine gaaslahenduses lämmastiku kiirgusspektri abil,“ *Magistritöö, Tartu* 2005.
- [24]. J. Kitayama, M. Kuzomoto, „Analysis of ozone generation from air in silent discharge,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 3032-3040.
- [25]. T. Tabata, T. Shirai, M. Sataka, H. Kubo, „Analytic cross sections for electron impact collisions with nitrogen molecules,“ *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 92 (2006) 375-406.
- [26]. D. E. Shemansky, X. Liu, „Evaluation of electron impact excitation of $N_2 X^1\Sigma_g^+(0)$ into the $N_2^+X^2\Sigma_g^+(v)$, $A^2\Pi_g(v)$, and $B^2\Sigma_u^+(v)$ states,“ *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110, A07307 (2005).
- [27]. G. Dilecce, „Optical spectroscopy diagnostics of discharges at atmospheric pressure,“ *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 015011.
- [28]. A. Luque, U. Ebert, „Density models for streamer discharges: Beyond cylindrical symmetry and homogeneous media,“ *Journal of Computational Physics* 231 (2012) 904-918.
- [29]. G. Dilecce, P. F. Ambrico, S. De Benedictis, „On the collision quenching of $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$ by N_2 and O_2 and its influence on the measurement of E/N by intensity ratio of nitrogen spectral bands,“ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 195201.
- [30]. S. V. Pancheshnyi, S. M. Starikovskaia, A. Y. Starikovskii, „Collisional deactivation of $N_2(C^3\Pi_u, v=0,1,2,3)$ states by N_2 , O_2 , H_2 and H_2O molecules,“ *Chemical Physics* 262 (2000) 349-357.
- [31]. L. Klynning, P. Pagès, „On the First Negative System of N_2^+ ,“ *Phys. Scr.* 6 195 (1972).
- [32]. A. Hansson, J. K. G. Watson, „A comment on Hönl-London factors,“ *Journal of Molecular Spectroscopy* 233 (2005) 169-173.
- [33]. „Fundamentals of Plasma Simulation,“ Peking University, School of Physics, lecture notes, www.phy.pku.edu.cn/~lei/cp/Li-Simulation-Lectures-2007-1.ppt (2007).
- [34]. G. Hartmann, P. C. Johnson, „Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for $N_2C^3\Pi_u$ – second positive system,“ *J. Phys. B. Atom Molec Phys* (1978) 11, 9.

Lisad

Lisa 1. Katseseadme foto

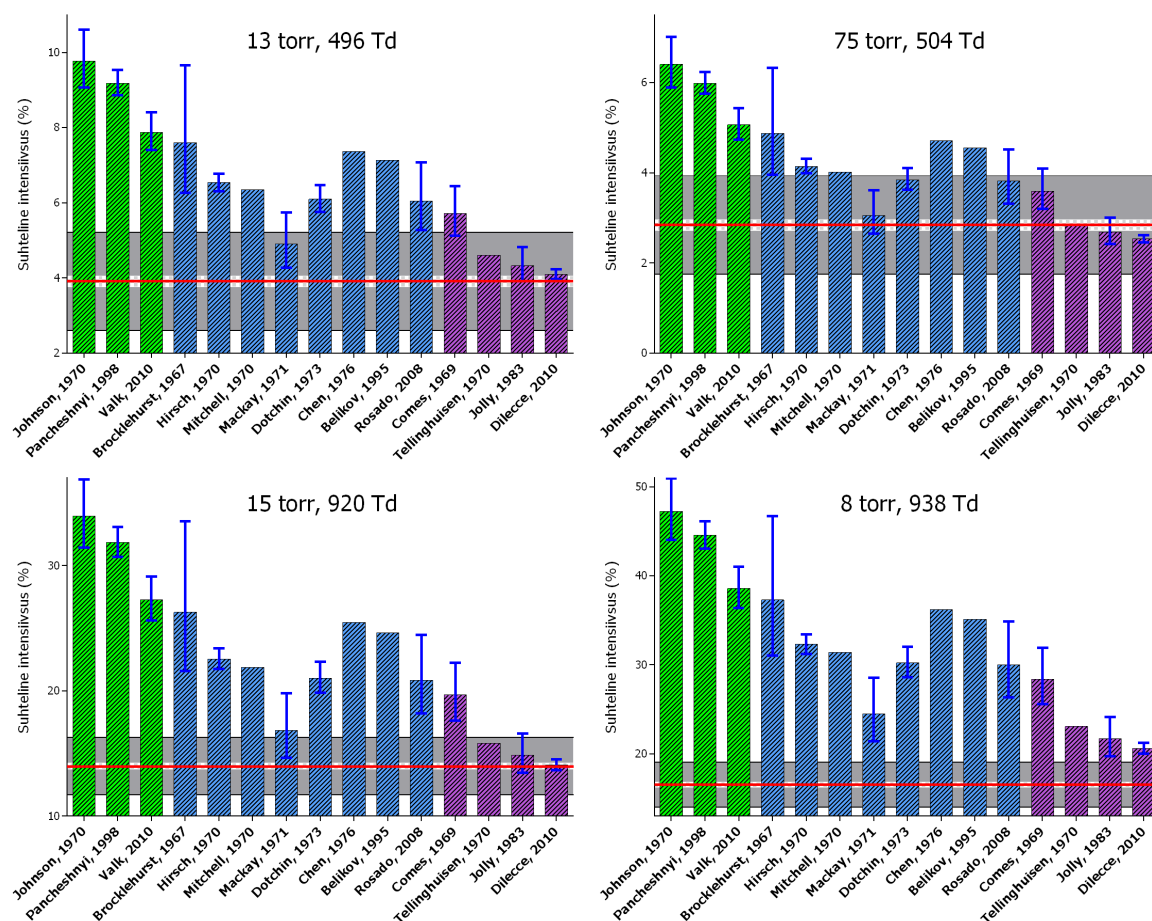


Lisa 2. N_2^+ kustutustegurite mudeli ja katse võrdlus ilma kaskaadita lämmastikus



Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi lämmastikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimendiga. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud erinevatel katsetingimustel puhtas lämmastikus. Ilma kaskaadita.

Lisa 3. N_2^+ kustutustegurite mudeli ja katse võrdlus ilma kaskaadita õhus



Erinevates töödes esitatud N_2 iooni $v = 0$ seisundi lämmastikuga kustutamise tegurite võrdlus eksperimentidiga. Mudeliarvutused ning katsed on sooritatud erinevatel katsetingimustel sünteetilises õhus. Ilma kaskaadita.

Lisa 4. Spektriribade intensiivsuste suhted. Lähendusvalemid

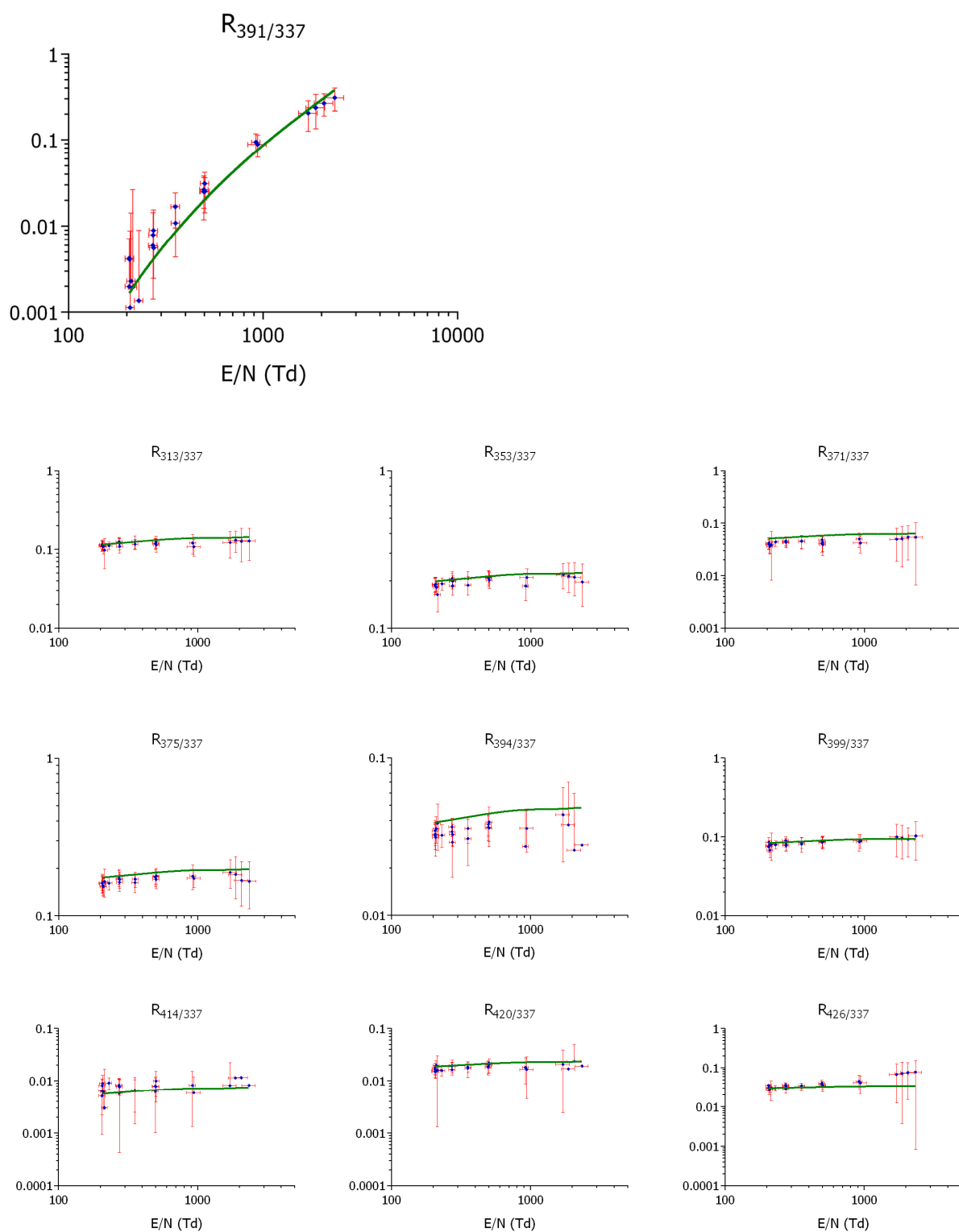
Spektrijoonte suhete lähendamisel oli heaks lähendusvalemiks neljanda astme polünoom

$R(\frac{E}{N}) = a + b(\frac{E}{N}) + c(\frac{E}{N})^2 + d(\frac{E}{N})^3 + e(\frac{E}{N})^4$, mille kordajad on toodud allolevates tabelites.

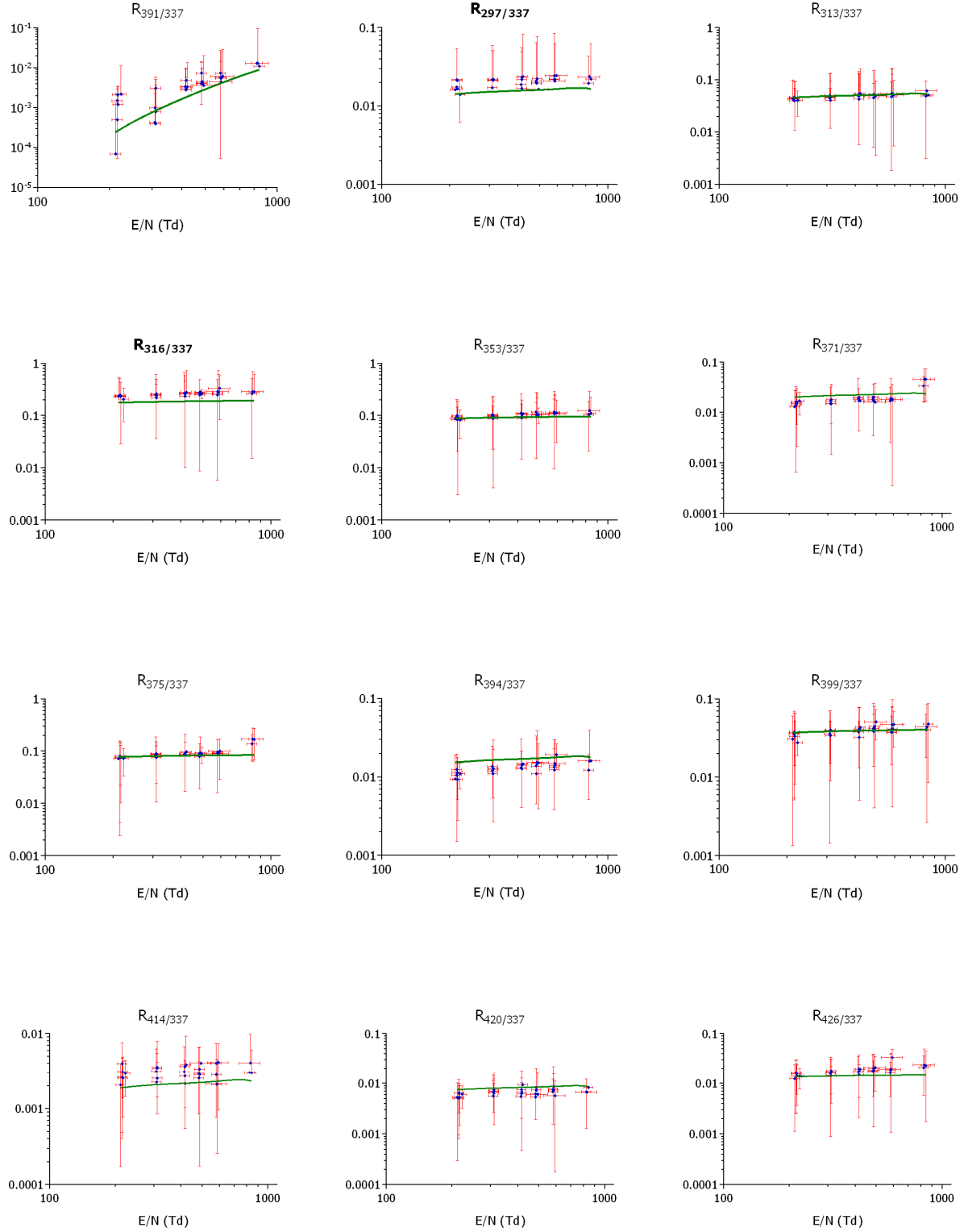
Kehtib vahemikus 205–2340 Td					
Õhk	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
R _{297/337}	2.998e-2	3.574e-5	-3.486e-8	1.484e-11	-2.277e-15
R _{313/337}	9.637e-2	1.149e-4	-1.121e-7	4.770e-11	-7.318e-15
R _{316/337}	3.633e-1	2.152e-4	-2.060e-7	8.602e-11	-1.302e-14
R _{353/337}	1.808e-1	1.071e-4	-1.025e-7	4.281e-11	-6.477e-15
R _{371/337}	4.264e-2	5.082e-5	-4.956e-8	2.110e-11	-3.236e-15
R _{375/337}	1.590e-1	9.422e-5	-9.021e-8	3.766e-11	-5.699e-15
R _{391/337}	1.854e-3	-3.182e-5	1.610e-7	-5.404e-11	8.820e-15
R _{394/337}	3.242e-2	3.865e-5	-3.771e-8	1.6055e-11	-2.463e-15
R _{399/337}	7.616e-2	4.512e-5	-4.320e-8	1.804e-11	-2.729e-15
R _{414/337}	4.250e-3	8.250e-6	-8.684e-9	3.962e-12	-6.455e-16
R _{420/337}	1.577e-2	1.880e-5	-1.834e-8	7.807e-12	-1.198e-15
R _{426/337}	2.762e-2	1.636e-5	-1.566e-8	6.538e-12	-9.892e-16

Kehtib vahemikus 211–840 Td					
N ₂	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
R _{297/337}	5.472e-3	7.665e-5	-2.258e-7	3.034e-10	-1.486e-13
R _{313/337}	1.759e-2	2.464e-4	-7.255e-7	9.750e-10	-4.773e-13
R _{316/337}	1.369e-1	3.143e-4	7.569e-7	8.539e-10	-3.632e-13
R _{353/337}	6.815e-2	1.564e-4	-3.765e-7	4.247e-10	-1.806e-13
R _{371/337}	7.790e-3	1.089e-4	-3.207e-7	4.310e-10	-2.110e-13
R _{375/337}	5.995e-2	1.375e-4	3.311e-7	3.735e-10	-1.588e-13
R _{391/337}	-1.546e-4	-1.370e-7	5.948e-9	1.957e-11	-1.350e-14
R _{394/337}	5.920e-3	8.286e-5	-2.440e-7	3.280e-10	-1.605e-13
R _{399/337}	2.871e-2	6.589e-5	-1.586e-7	1.789e-10	-7.609e-14
R _{414/337}	3.141e-4	1.379e-5	-4.069e-8	5.496e-11	-2.703e-14
R _{420/337}	2.888e-3	4.020e-5	-1.183e-7	1.590e-10	-7.783e-14
R _{426/337}	1.041e-2	2.390e-5	-5.758e-8	6.498e-11	-2.765e-14

Lisa 5. Spektriribade intensiivsuste suhted õhus



Lisa 6. Spektririba intensiivsuste suhted lämmastikus



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina ERIK LEVOLL

(autori nimi)

(sünnikuupäev: 24. 08. 1989)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

MOLEKULAARSE LÄMMASTIKU KIIRGUSSPEKTRI SÕLTUVUS TAANDATUD
ELEKTRIVÄLJA TUGEVUSEST

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on INDREK JÕGI,

(juhendaja nimi)

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **28.05.2015**